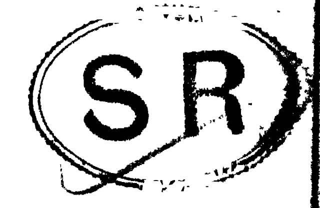


Anleitung

zur

vereinfachten Elementaranalyse

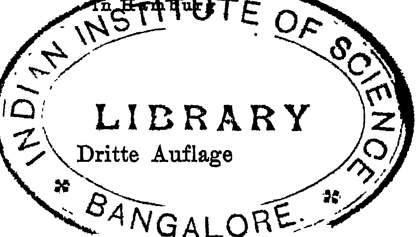
für

wissenschaftliche und technische Zwecke

von

Prof. Dr. M. Dennstedt,

Direktor des Chemischen Staatslaboratoriums
in Hamburg



Dritte Auflage

Hamburg
Otto Meißners Verlag
1910.

Vorwort.

Die Ausarbeitung der auf den folgenden Blättern beschriebenen Verbrennungsmethode ist vor nunmehr sieben Jahren nicht zum mindesten in der Überzeugung begonnen worden, daß man die an sich einfache Liebigsche Methode besonders durch die Einführung der Gasöfen kompliziert hat, ohne dadurch die ihr noch anhaftenden Mängel zu beseitigen.

Bekanntlich lassen sich solche organische Substanzen, die beim Erhitzen verkohlen, mit Kupferoxyd nicht sicher verbrennen, weil die abgeschiedene Kohle zum Schluß keinen Sauerstoff mehr vorfindet.

Indem man aber von der fälschlichen Meinung ausging, daß die unvollständige Verbrennung in der nicht genügend hohen Temperatur des Holzkohlenofens seinen Grund habe, suchte man sein Heil in der Verwendung und der stetig fortschreitenden Verbesserung und Vervollkommnung der Gasöfen. Da man aber auf diese Weise naturgemäß nicht zum Ziele kam, ging man, einem Vorschlage A. W. Hofmanns folgend, dazu über, die Verbrennung im Sauerstoffstrom zu beenden. Da auf diese Weise das Problem vollständig gelöst wurde, wenn auch unter einer wesentlichen Komplikation der Methode, so überrascht es um so mehr, daß man noch immer an der Verbesserung der Gasöfen weiterarbeitet.

Die heutige Generation der Chemiker ist mit den Gasöfen groß geworden, und da man kaum eine Elementaranalyse ohne sie vornehmen sieht, so ist der Glaube, 0,2—0,4 g organischer Substanz brauchten zu ihrer Verbrennung so hoher, nur durch eine große Zahl dicht aneinandergestellter Bunsenbrenner erreichbarer Temperatur, so fest eingewurzelt, daß alle Bemühungen, einfachere Verbrennungsvorrichtungen einzuführen, bisher gescheitert sind.

Daß man jedoch jede organische Substanz in hier in Frage kommender Menge an der Luft mit einem Bunsenbrenner in kurzer Zeit vollständig verbrennen kann, weiß jeder, der eine Aschenbestimmung im Platintiegel vorgenommen hat. Warum sollte dasselbe in einem Glasrohre im Sauerstoffstrom nicht möglich sein?

Der Versuch hat diese Frage längst bejaht, trotzdem muß ich gestehen, daß ich selber nur zögernd zu einer Verminderung der Brennerzahl geschritten bin, so sehr war auch ich in dem alten Vorurteile befangen; anfangs benutzte ich noch sieben bis acht Brenner, während sich jetzt herausgestellt hat, daß höchstens zwei Bunsenbrenner und ein Mikrobrenner erforderlich sind.

Diese Zahl kann bei Verwendung eines Doppelofens für die einzelne Verbrennung noch auf die Hälfte reduziert werden.

Die gleichzeitige Bestimmung von Schwefel und Halogen ist jetzt so einfach und für jede Art organischer Substanz so zuverlässig gestaltet, daß sich die Anwendung dieser Methode sogar rechtfertigt, wenn man die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff nicht damit verbinden will.

Endlich beweist die mit den zu beschreibenden Vorrichtungen leicht und sicher ausführbare Stickstoffbestimmung nach Dumas noch eklatanter, als die Be-

stimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff im Sauerstoffstrom die völlige Überflüssigkeit der Gasöfen für die Zwecke der organischen Elementaranalyse.

Den wissenschaftlichen Hilfsarbeitern am Chemischen Staatslaboratorium, den Herren F. Haßler und Dr. Th. Klünder, die mich bei der Verbesserung und der Vereinfachung der Methode seit Jahren unermüdlich unterstützt haben, sage ich auch an dieser Stelle für ihre erfolgreiche Hilfe herzlichen Dank.

Hamburg, den 21. Juli 1903.

M. Dennstedt.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Wer den Inhalt der folgenden Anleitung mit dem der ersten Auflage vergleicht, mag wohl den Eindruck gewinnen, als ob das Verfahren der vereinfachten Elementaranalyse jetzt eine tiefgreifende Umwandlung erlitten habe; das ist nicht der Fall.

Das Prinzip des Verfahrens ist durchaus, die Apparatur nahezu unverändert geblieben, im einzelnen weist dagegen die Ausführung gegen früher manche Verschiedenheit auf. Diese Abänderungen waren aber nicht etwa nötig, weil man mit der früheren Anordnung nicht zu sicheren und zuverlässigen Resultaten gekommen wäre, durchaus nicht, jede Substanz ließ sich vielmehr schon früher bei einiger Geschicklichkeit ohne besondere Schwierigkeit analysieren, und in keinem Falle, auch nicht bei Substanzen, die uns als unverbrennbar nach Liebig zugeschickt worden waren, hat die Methode versagt.

Wir konnten uns aber doch nicht der Ansicht verschließen, daß in manchen Fällen die Verbrennung unverhältnismäßig langsam geleitet und dabei mehr experimentelles Geschick verlangt werden mußte, als man im allgemeinen beim Durchschnittchemiker voraussetzen darf.

Die Einführung der doppelten Sauerstoffzuleitung bedeutet nur scheinbar eine Komplikation, in Wirklichkeit ist die Handhabung der kleinen Vorrichtung so einfach, daß sie selbst einem analytischen Anfänger gelingen muß. Die Zeitersparnis ist dabei so groß, daß die Dauer der Verbrennung auf ein kaum erwartetes Minimum herabgedrückt werden kann.

Es sei jedoch schon hier hervorgehoben, daß man trotzdem, namentlich bevor man nicht das Verfahren in allen Einzelheiten beherrscht, nicht auf die größtmögliche Geschwindigkeit hinarbeiten soll. Die ersparte Zeit wird übrigens in diesem Falle auch dadurch einigermaßen kompensiert, daß man der Verbrennung mehr Aufmerksamkeit widmen, d. h. bei dem Apparate stehen bleiben muß, während es bei langsamerem Verlaufe genügt, von Zeit zu Zeit den Gang zu kontrollieren.

Als besondere Verbesserung und Vereinfachung ist anzusehen, daß die in der ersten Auflage beschriebenen unbequemen und zum Teil umständlichen Apparate zur Vergasung sehr flüchtiger Stoffe außerhalb des Verbrennungsrohrs nunmehr gänzlich vermieden sind.

Wenn sich in unseren Veröffentlichungen in den verschiedenen Zeitschriften kleine Widersprüche finden, so bedenke man, daß jede analytische Methode im Anfange Verbesserungen bedarf und daß sie erst durch langen Gebrauch auf die größte Einfachheit und Zuverlässigkeit gebracht werden kann. Auch den mir manchmal gemachten Vorwurf zu großer Kürze und daraus folgender Ungenauigkeit, wie sie durch den in Zeit-

schriften meist nur knapp zugemessenen Raum bedingt wird, glaube ich in den folgenden Zeilen vermieden zu haben. Auch konnte die richtige Grenze in dieser Hinsicht erst durch die Erfahrung bei der Ausbildung von Praktikanten im Laboratorium gefunden werden.

Den Assistenten am Chemischen Staatslaboratorium F. Haßler und Dr. Th. Klünder muß ich wiederum für ihre auch bei scheinbar unüberwindlichen Schwierigkeiten nie erlahmende Hilfe ganz besonders danken; ohne ihre tatkräftige Mitarbeit würde es nicht so leicht gelungen sein, der Methode die ihr jetzt innewohnende Einfachheit und Sicherheit zu verleihen.

Nicht minder habe ich dem Oberleutnant von Bose in Altona für die Bereitwilligkeit, mit der er mir sein nicht unbedeutendes zeichnerisches Talent zur Verfügung stellte, herzlich zu danken. Mit einer Ausnahme entstammen sämtliche Abbildungen seiner kunstfertigen Hand.

Ich will diese kleine Vorrede nicht schließen, ohne die Bitte zu wiederholen, die Fachgenossen möchten sich bei etwa auftretenden Schwierigkeiten unmittelbar an mich wenden; auch werde ich für jede etwa das Verfahren betreffende Anregung dankbar und wie immer gern bereit sein, Substanzen, die nach dem alten Verfahren mit Kupferoxyd Schwierigkeiten machen, zu analysieren.

Hamburg, den 21. Juni 1906.

M. Dennstedt.

Vorwort zur dritten Auflage.

Diese Auflage zeigt gegenüber der zweiten nicht unwesentliche Verbesserungen und Erweiterungen.

Obwohl jetzt im Chemischen Staatslaboratorium in Hamburg, wohl auch in anderen Laboratorien die doppelte Sauerstoffleitung, und zwar in der zusammengedrängten Form verwendet wird und sich auch für alle Stoffe, höchstens mit Ausnahme der ganz flüchtigen, durchaus bewährt, habe ich doch geglaubt, die Beschreibung der ursprünglichen Methode mit der einfachen Sauerstoffzuführung ebenso genau wie früher geben zu sollen. Ich habe das aus dem Grunde getan, weil dieses Verfahren in gleicher Weise für alle Stoffe, nämlich bei Verwendung des hinten geschlossenen Einsatzrohrs auch bei den ganz flüchtigen, brauchbar ist.

Allerdings kann man nicht immer mit derselben großen Geschwindigkeit verbrennen, wie das bei der doppelten Sauerstoffzuführung auch dem weniger Geübten möglich ist. Aber man kann sich sehr wohl vorstellen, daß einmal wieder Zeiten kommen werden, wo es die Menschheit und damit auch der Chemiker nicht mehr so eilig hat, wie heutzutage, dann wird nach meiner Überzeugung die ursprüngliche Methode wieder zu Ehren kommen; denn es sind mit ihr doch mancherlei Vorteile verbunden, die der sogenannten „Schnellmethode“ abgehen.

An wesentlichen Neuerungen findet man in der vorliegenden Auflage, außer der schon erwähnten zusammengedrängten doppelten Sauerstoffzuleitung, die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen und Graphit und die Verbesserung der gleichzeitigen Bestimmung des Stickstoffs neben den anderen, in organischen Verbindungen vorkommenden Elementen, ausgenommen natürlich den Sauerstoff.

Tadel und abfällige Urteile über die Methode, die in früheren Zeiten nicht selten waren, sind allmählich verstummt, nachdem sich das Verfahren in vielen wissen-

schaftlichen und technischen Laboratorien eingebürgert hat. Dagegen taucht jetzt ein neuer Vorwurf auf, nämlich, die Methode eigne sich nicht für die Unterrichtslaboratorien, denn sie stelle an den Schüler, was Zeit und Aufmerksamkeit anbelangt, größere Anforderungen, als die alte Liebigsche. Das trifft jedoch nur scheinbar zu, nämlich so lange, als in den Laboratorien Lehrer mangeln, die die Methode vollkommen beherrschen, so daß jeder Praktikant, ohne mündliche Unterweisung zu finden und ohne auf seine Fehler aufmerksam gemacht zu werden, ausschließlich auf die gedruckte Anleitung angewiesen ist.

Im Chemischen Staatslaboratorium nimmt die Erlernung der Methode, einschließlich der Schwefel- und Halogenbestimmung nie mehr als 14 Tage in Anspruch, oft weniger. Ich bezweifle, daß die alten Methoden schneller zu erlernen sind. Im übrigen halte ich das Verfahren gerade für den Unterricht ganz besonders geeignet, denn nichts ist erziehlicher, als wenn der Schüler bei chemischen Arbeiten den Erfolg jeder Maßnahme unmittelbar beobachten und kontrollieren kann.

Das ganze Verfahren ist einfach und klar und die eigentliche Verbrennung selbst verläuft vor sichtlichen Augen, jeder begangene Fehler läßt sich in seinen Folgen beobachten, daher leicht auffinden und beseitigen.

An Fehlern, deren Auffindung und Beseitigung ihm selbst gelingt, lernt der angehende Chemiker aber mehr, als an einer großen Reihe glatt und vorschriftsmäßig verlaufender Operationen.

Ein anderer Vorwurf, nämlich daß man für die volumetrische Stickstoffbestimmung die alten Gasöfen nicht entbehren könne, daß diese also in den Laboratorien neben den neuen weitergeführt werden müßten, ist hinfällig für den, der die vorliegende Anleitung auch

nur durchblättert. Es ist im Gegenteil kein geringer Vorzug der Methode, daß sich die volumetrische Stickstoffbestimmung mit denselben Einrichtungen und unter erheblicher Ersparung an Gas und Glas mit genau derselben Sicherheit durchführen läßt, wie mit den leider immer noch üblichen, weil für unentbehrlich gehaltenen Gasöfen, die überhaupt nicht von Liebig stammen und deren Daseinsberechtigung wenigstens für die Elementaranalyse unbestreitbar widerlegt ist.

Ich sehe hier bei der Stickstoffbestimmung von den kleinen, von uns vorgenommenen Verbesserungen am Schiffschen Azotometer ab, weil sie sich natürlich auch mit einem veritablen Gasverbrennungsofen benutzen lassen.

Höchstens könnte man noch die stark heizbaren Gasöfen für die Verbrennung halogen- und schwefelhaltiger Stoffe mit Bleichromat für nötig erachten, weil dafür tatsächlich die höchsten Temperaturen erforderlich sind. Ich rechne es mir aber zu nicht geringem Verdienst an, dieses dem Experimentator und den Glasröhren durch die hohen Hitzegrade gleich verderbliche, barbarische Verbrennungsmittel durch die vereinfachte Methode überflüssig gemacht zu haben.

Außer meinen früheren Mitarbeitern, den wissenschaftlichen Assistenten am Chemischen Staatslaboratorium F. Haßler und Dr. Th. Klünder, denen ich wie früher besonderen Dank schulde, hat sich in letzter Zeit auch Herr Dr. Bünz, jetzt Direktor der Deutschen Ölwerke in Hamburg, um die Methode verdient gemacht; auch ihm habe ich daher an dieser Stelle besten Dank zu sagen.

Ich möchte diese Vorrede nicht schließen, ohne erneut auf die oft angezogenen Worte Liebigs in seiner Anleitung zur Analyse organischer Körper 1837, S. 5, hinzuweisen:

„In der Natur des menschlichen Geistes liegt an und für sich das Streben nach Vervollkommnung; daher die Bemühungen, das Vorhandene zu verbessern und neue Wege zu finden, ein vorgesetztes Ziel zu erreichen. Man begeht hier meistens einen ganz allgemeinen Fehler, nämlich man versäumt, die Brauchbarkeit der bekannten Mittel auf die Probe zu stellen, oder sich damit bekannt zu machen; man weicht von vornherein von dem gewöhnlichen Wege ab, und wenn die Bemühungen mit Erfolg gekrönt sind, so übersieht die Befriedigung des Erfindungsgeistes die Umwege und die Schwierigkeiten, welche zu überwinden waren und denen man auf dem gebahnten Wege nicht begegnet wäre."

Es erscheint mir daher die Bitte an die Fachgenossen, die sich mit der Verbesserung der vereinfachten Methode befassen wollen — oft geschieht das schon nach der ersten mißlungenen Analyse —, nicht ungerechtfertigt, sie mögen, bevor sie an die Arbeit gehn, meine früheren Veröffentlichungen, namentlich auch die erste und zweite Auflage dieser Anleitung durchsehen, um festzustellen, ob es sich bei ihren Plänen nicht um Maßnahmen und Vorkehrungen handelt, die von mir und meinen Mitarbeitern schon versucht und vielleicht, weil sie sich nicht bewährten oder durch Besseres ersetzt werden konnten, wieder verlassen wurden.

Hamburg, den 21. April 1910.

M. Dennstedt.

I. Die Apparate und ihr Aufbau.

Die Methode der vereinfachten Elementaranalyse besteht in der Verbrennung im Sauerstoffstrome mit Platin als Katalysator. Sie gestattet die Untersuchung stickstoffreier und stickstoffhaltiger Stoffe mit gleichzeitiger Bestimmung des Halogens, des Schwefels, der etwa vorhandenen Mineralbestandteile und, wenn es sein muß, auch des Stickstoffs neben Kohlenstoff und Wasserstoff.

Es sind dazu die folgenden Gerätschaften erforderlich:

1. Der Sauerstoffbehälter.

Man kann den nötigen Sauerstoff entweder unmittelbar der Stahlflasche oder einem der gewöhnlichen, im Laboratorium üblichen Gasometer entnehmen. Leichter zu füllen und zu handhaben sind zwei, auch weniger Platz beanspruchende, je etwa 5 l fassende, dicht am Boden tubulierte Glasflaschen. Die Tuben werden mit einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in deren Durchbohrungen kurze Glasröhren stecken, deren außen hervorragende Enden zu Oliven aufgeblasen sind. Damit erreicht man, daß der aufgezogene Gummischlauch nicht so leicht abrutschen kann, besonders wenn man ihn außerdem mit Kupferdraht oder dgl. festbindet.

Der die beiden Rohrenden verbindende, etwa 1 m lange Gummischlauch muß stark und dickwandig sein, damit er beim Bewegen der Flaschen sich immer von selbst, ohne einzuknicken, in Bogen legt.

Die eine Flasche dient zur Aufnahme des Sauerstoffs, die andere als Druckgefäß. Der Hals der ersten ist mit Gummistopfen und darin steckendem Knierohr versehen, dessen Ende ebenfalls zu einer Olive aufgeblasen ist und woran sich ein dickwandiger Gummischlauch mit Schraubenquetschhahn schließt. An Stelle dieses Quetschhahns kann das Knierohr selbst mit einem Glashahn versehen sein oder es kann in den Gummischlauch ein kurzes Rohrstück mit Glashahn eingeschaltet werden. Der Schlauch führt zum Trockenapparat.

Befindet sich der Hahn unmittelbar an dem in den Gummistopfen eingesetzten Knierohr, so wird das Zwischenstück oder der Quetschhahn entbehrlich, denn man kann dann zum Füllen der Flasche mit Sauerstoff den Gummischlauch einfach abnehmen und diesen an dem Trockenapparat belassen.

Um den Sauerstoff in die mit Wasser gefüllte Flasche eintreten zu lassen, verbindet man das geschlossene Knierohr oder das Zwischenstück mit dem an dem Sauerstoffbehälter oder dem Entwicklungsapparate befindlichen Schlauch, öffnet den Glas- oder Quetschhahn und verdrängt das Wasser durch Sauerstoff in die je nach dem vorhandenen Drucke höher oder niedriger gestellte, anfangs leere Druckflasche. Wird der Sauerstoff einer Stahlflasche entnommen, so berücksichtige man, daß sich der Sauerstoff darin unter starkem Drucke befindet. Man schließe daher rechtzeitig, d. h. ehe das Wasser ganz aus der Flasche verdrängt ist, den Hahn an der Bombe und den Sauerstoffbehälter, denn der eingelassene Sauerstoff steht anfangs in der Glasflasche auch noch unter Druck und dehnt sich nachträglich noch entsprechend aus. Man hüte sich daher, das Wasser völlig aus der Sauerstoffflasche zu verdrängen, weil sonst Gas in den Verbindungsschlauch gelangt, das später das

Nachfließen des Wassers und somit das regelmäßige Ausströmen des Sauerstoffs behindert.

Elektrolytisch gewonnener Sauerstoff ist, weil wasserstoffhaltig, ohne weiteres nicht zu gebrauchen; er muß von dem Wasserstoff befreit werden, indem man ihn vor dem Trockenapparat in einem kurzen Verbrennungsrohr über ein Stück glühendes Platin leitet.

2. Der Trockenapparat wird an die Sauerstoffflasche angeschlossen. Er besteht aus einem Trockenturm, dessen unteres Gefäß etwa 10 cm breit und ebenso hoch ist. Zur Erhöhung der Standfestigkeit ragt der Boden etwa 1—2 cm über die senkrechte Wand hinaus. Der obere zylindrische Teil über der Einschnürung hat etwa 8 cm im Durchmesser und ist 15—20 cm hoch. Das untere Gefäß, das etwa 2 cm hoch mit konzentrierter reiner Schwefelsäure gefüllt wird, hat oben, wo die Verjüngung beginnt, einen Tubus, in den ein entsprechend gebogenes, mit Hahn versehenes Glasrohr mit einem daran angeschmolzenen, luftdicht eingeriebenen Glasstopfen eingesetzt wird. An dieses Rohr wird der von der Sauerstofflasche kommende Gummischlauch angeschlossen.

Das untere Ende des Glasrohrs, dessen Öffnung man in der Flamme bis auf 2 mm inneren Durchmesser hat zusammenfallen lassen, taucht etwa 1 cm tief in die Schwefelsäure ein.

Der durch die Schwefelsäure vorgetrocknete Sauerstoff tritt durch die Einschnürung in den oberen, zylindrischen Teil des Turms, der von unten nach oben zur Hälfte mit Natronkalk und darüber mit Chlorkalzium gefüllt ist. Ist der anzuwendende Sauerstoff stark kohlensäurehaltig, was aber nur selten der Fall sein wird, so genügt diese Vorrichtung nicht, man muß dann, aus später zu erörternden Gründen, s. S. 31, dem Turm ein

U-Rohr mit feuchtem Natronkalk vorschalten. Der obere Teil des Trockenturms braucht dann nur mit Chlorkalzium beschickt zu werden.

Um ein Durchfallen von Natronkalk oder Chlorkalzium durch die Einschnürung zu verhindern, stellt man in diese einen kleinen Glastrichter, dessen am Ende schräg abgeschnittenes Rohr etwas zur Seite gebogen ist und nur wenig in das untere Gefäß hineinragt, es darf auf keinen Fall aber die Schwefelsäure berühren. Den oberen Teil des Trichters überdeckt man völlig mit Watte oder Glaswolle. Durch diesen Trichter wird verhindert, daß selbst bei sehr lebhaftem Gasstrome Schwefelsäure gegen die Einschnürung gespritzt und dadurch Kohlensäure aus dem schon etwa karbonathaltigen Natronkalk oder Salzsäure aus dem Chlorkalzium in Freiheit gesetzt und dem Sauerstoff beigemischt wird.

Die obere Öffnung des Trockenturms ist durch einen festsitzenden Gummistopfen mit knieförmigem Glasrohr verschlossen, woran entweder ein langer Schlauch mit Quetschhahn oder besser ein Z-förmig gebogenes Rohr, Glas an Glas stoßend, mit kurzem Gummischlauch angefügt wird. Dieses Glasrohr trägt einen Glashahn.

Der Turm kann statt mit dem durchbohrten auch mit einem undurchbohrten Gummistopfen verschlossen werden, wenn an den Hals des Turmes ein Glasrohr wagerecht angeschmolzen wird. Endlich kann in diesem Falle der Gummistopfen auch durch einen eingeriebenen, hohlen Glasstopfen ersetzt werden, der eine seitliche, mit dem Ansatzrohre korrespondierende Öffnung besitzt; durch Drehen des Stopfens läßt sich dann der Turm öffnen und schließen.

Unter allen Umständen ist dafür zu sorgen, daß auch bei starkem Überdrucke der Stopfen, sei er aus Kautschuk oder Glas, nicht herausgeschleudert oder auch

nur gelüftet oder gelockert werden kann. Man erreicht das durch ein festes Gummiband oder noch sicherer durch eine aus starkem Messingdraht gebogene, federnde Klammer.

Der von dem Trockenturm abzweigende Schlauch oder das an dem gläsernen Zwischenstück sitzende Schlauchstück wird mit einem U-förmigen, mit eingeriebenen Glasstöpseln verschließbaren Chlorkalziumrohr verbunden und dieses mit einem Kork- oder Kautschukstopfen luftdicht in das Verbrennungsrohr eingesetzt.

Das Chlorkalziumrohr ist nötig, weil der Kautschukschlauch, in geringerem Grade auch die kurzen Schlauchenden, Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen, und dann wieder an den durchströmenden Sauerstoff abgeben können.

Alle Schläuche, die mit dem Sauerstoff in Berührung kommen, dürfen noch nicht für Leuchtgas benutzt gewesen sein, sie geben sonst ständig Spuren von Kohlenwasserstoffen an den Sauerstoff ab, und man findet bei den Analysen zu viel Kohlenstoff.

Das aus dem Handel bezogene Chlorkalzium enthält nicht selten beträchtliche Mengen Kohlensäure. Neu beschickte Trockentürme müssen daher, ebenso wie die Chlorkalziumröhren von dieser Kohlensäure befreit werden, indem man einige Stunden trockene Luft oder Sauerstoff hindurchleitet. Da ein Trockenturm sehr große Mengen Chlorkalzium aufnimmt, so kann selbst durch Spuren von Kohlensäure, die darin enthalten sind, das Resultat namentlich der ersten Analyse beeinflußt werden; man muß daher einen frisch gefüllten Trockenturm auf Kohlensäure prüfen, nicht etwa indem man das durchgeschickte Gas einige Zeit durch Kalk- oder Barytwasser leitet, das genügt nicht, sondern indem man einen gewogenen Natronkalkapparat (s. S. 29) vorspannt und mindestens 1—2 Stunden, d. h. solange wie eine Ver-

brennung dauert, in nicht zu langsamem Strome Luft oder Sauerstoff hindurchleitet und danach den Apparat zurückwägt. Der Trockenturm ist erst dann als brauchbar anzusehen, wenn die Gewichtzunahme des Natronkalkapparats dabei 0,5 mg nicht übersteigt.

Hat man nun das Chlorkalzium für den Trockenturm, und für das daran sich anschließende Chlorkalziumrohr kurz vor dem Füllen, was sehr zu empfehlen ist, noch einmal durch Erhitzen in einem Rundkolben oder weitem Glasrohre von Feuchtigkeit befreit, so ist es nicht nötig, dieses dabei etwa alkalisch gewordene Chlorkalzium noch einmal mit Kohlensäure zu behandeln, wie das für das vordere Chlorkalziumrohr, mit dem die Wasserstoffbestimmung vorgenommen wird, natürlich durchaus erforderlich ist.

3. Der Verbrennungsofen oder das Verbrennungsgestell[1]) besteht aus zwei etwa 20 cm hohen und 14 cm breiten Stützen, die derart aus 1,5 mm starkem Eisenblech hergestellt werden, daß man 4 cm des ursprünglich 24 cm hohen Blechstreifens unten nach der einen Seite rechtwinklig umbiegt und nach der andern Seite einen ebenfalls 4 cm breiten Streifen desselben Blechs unter rechtem Winkel annietet; mit dem so gebildeten Fuße steht jede Stütze fest auf dem Tische. Die beiden Stützen werden in einer Entfernung von 70 cm voneinander aufgestellt. Soll die Verbrennung auf einem gewöhnlichen Arbeitsplatze vorgenommen werden, so empfiehlt es sich, zum Schutze der Tischplatte gegen die nach unten strahlende Hitze ein gewöhnliches, etwa 20 cm breites und 1 m langes Holz-

[1]) Dieses wie alle für die vereinfachte Elementaranalyse nötigen Apparate sind durch die Firma Dittmar & Vierth in Hamburg 15, Spaldingstraße 148, zu beziehen.

brett unterzulegen. Damit es hohl liegt, werden an beiden Enden Querleisten untergenagelt.

Zur Aufnahme von drei Winkeleisen ist der obere Rand der Stützen entsprechend ausgeschnitten. In den mittleren, rechtwinkligen Ausschnitt wird ein 81 cm langes und 2 mm starkes Winkeleisen von $1\,^1/_2$—2 cm Schenkellänge so gelegt, daß es auf jeder Seite $5\,^1/_2$ cm überragt. Die beiden seitlichen Ausschnitte nehmen zwei kleinere, nur 74 cm lange Winkeleisen von nur 1 cm Schenkellänge auf; diese ragen also nur 2 cm über jede Stütze hinaus. Das große mittlere Winkeleisen dient zur Aufnahme des 86 cm langen Verbrennungrohrs aus schwer schmelzbarem Glase, das demnach auf jeder Seite 2 cm über die Schiene hinausragt. Die gleich in der richtigen Länge käuflichen Verbrennungsröhren werden an den Rändern nicht rund geschmolzen, weil dadurch Spannungen im Glase entstehen können, die bei unvorsichtigem Anheizen ein Springen des Rohrs veranlassen. Die scharfen Ränder werden vielmehr mit einer nassen Feile weggenommen.

Aus demselben Grunde ist ein Trocknen des mit Wasser gereinigten Rohrs mit einer Flamme zu vermeiden, man reinigt und trocknet vielmehr ein neues Verbrennungsrohr wie folgt:

Man spült mehrfach mit Wasser aus und stößt dann einige Male je einen Pfropf sauberes Fließpapier mit einem genügend langen Holzstabe, der oben mit einigen spitzen, kurzen Drahtendchen morgensternartig versehen ist, durch die ganze Länge des Rohrs, und entfernt schließlich etwa noch anhaftende Papierfäserchen, indem man einige Male mit destilliertem Wasser nachwäscht. Das Rohr wird zum Trocknen entweder fast senkrecht in eine Klammer eingespannt oder schräg an die Wand gelehnt, und das nach nicht zu kurzer Zeit am unteren

Ende angesammelte Wasser mit einem reinen Tuche abgewischt. Das weitere Trocknen geschieht durch Erhitzen kurz vor der Verbrennung im Gestell. Es ist nicht ratsam, ein neues Rohr vor der ersten Analyse vollständig durchzuglühen, weil es dabei übermäßig und unnötig angegriffen und seine Lebensdauer herabgesetzt wird. Nach dem beschriebenen Verfahren ist jede Gefahr, daß etwa organischer Staub zurückbleibe, ausgeschlossen.

Das mittlere Winkeleisen, die Rinne, die das Rohr aufzunehmen hat, wird mit dünnem Asbestpapier ausgelegt, weil sonst das an den sehr stark erhitzten Stellen etwas erweichte Glas an dem rotglühenden Eisen festkleben kann; beim Abkühlen zieht sich Eisen und Glas sehr verschieden zusammen, wobei dann das Glas reißen muß.

Die seitlichen, kleineren Winkeleisen nehmen die aus Eisenblech gefertigten, mit Asbest gefütterten, etwa rechtwinkligen Dächer von ungefähr 6 cm Schenkellänge auf. Sie sind oben zum Teil offen und im Winkel rund gebogen, damit sie auch sehr weite Verbrennungsröhren nicht berühren, außerdem wird durch die Rundung die Hitze der Flammen besser ausgenutzt. Die am oberen Spalte stehen gebliebenen Blechstreifen dienen auch dazu, die Dächer mit der Zange zu fassen.

Es sind erforderlich zwei große, etwa 25 cm lange, und zwei kleine, etwa halb so große Dächer.

Soll während der Verbrennung ein Teil des Rohrs unbedeckt bleiben, so schiebt man die Dächer entsprechend übereinander. Die früher empfohlenen in das Blech eingelassenen Glimmerfenster sind in den meisten Fällen entbehrlich, weil man auch in später noch zu beschreibender Weise den Gang der Verbrennung sicher beobachten kann.

Um ein Durchbiegen des mittleren Winkeleisens, der Rinne, namentlich in der Mitte, wo es am stärksten erhitzt wird, zu verhindern, legt man hier ein /\/\-förmig gebogenes, etwa 2—3 cm breites Bandeisen unter, das mit seinen Enden auf den äußeren Winkeleisen ruht, und so die Rinne unterstützt. Es läßt sich auch noch während der Verbrennung an die etwa gefährdete Stelle schieben.

Trotzdem kommt es vor, daß sich die mittlere Schiene, namentlich wenn sie durch langen Gebrauch dünner geworden ist, senkt und verbiegt; sie muß dann von Zeit zu Zeit wieder gerade gehämmert werden.

Auch die Verbrennungsröhren verziehen sich allmählich, so daß sie in der Rinne an einzelnen Stellen hohl zu liegen kommen. Das muß auf jeden Fall, namentlich in der Mitte, wo die Kontaktsubstanz liegt, vermieden werden, weil dann an dieser Stelle das Rohr nicht mehr zum Glühen kommt, und schwer verbrennliche Dämpfe unverbrannt das Platin überschreiten können.

Das Verziehen des Rohrs kann vermieden oder erschwert werden, wenn man einen 4 cm breiten und 14 cm langen, mit Asbest gefütterten, rund gebogenen Eisenblechstreifen, der sich oben dem Verbrennungsrohr anschmiegt, dicht vor der Kontaktmasse über das schon in der Rinne liegende Rohr hängt. Die beiden Enden des Blechstreifens sind durch ziemlich schwere, an Drähten hängende Bleigewichte, in Gestalt von etwa 5 cm breiten, 6 cm langen und $^1/_2$ cm dicken Bleiblechstreifen, beschwert.

Die Vergasung und Verbrennung der Substanz geschieht durch starke Teklubrenner von 11—12 mm Rohrweite, deren Flamme durch einen auf- und absetzbaren, etwa 5 cm langen Schlitzaufsatz in die Breite gezogen werden kann. Das Schlauchansatzstück dieser Brenner

ist auf etwa 6 cm verlängert, damit der Schlauch nicht durch die nach unten gestrahlte Hitze geschädigt wird.

In Laboratorien, wo dauernd Verbrennungen ausgeführt werden, kann das leicht zusammenlegbare und schnell beiseite zu räumende Verbrennungsgestell auch fest zusammengefügt werden, indem die beiden Stützen durch eine doppelte, einige Zentimeter über dem Tisch verlaufende doppelte Längsschiene, auf der sich die Brenner aufsetzen und leicht hin- und herschieben lassen, verbunden werden. Diese Brenner tragen dann kein seitliches Schlauchansatzstück, sondern die Gaszufuhr geschieht von unten. Damit der Schlauch nicht knickt, ist der Schlauchansatz etwas nach der Seite rund gebogen. Dieses feste Gestell ist in Fig. 14 auf S. 81 abgebildet.

Steht überhaupt für die Verbrennung kein Tisch zur Verfügung oder will man in seinen anderen Arbeiten nicht behindert sein und nebenbei Verbrennungen ausführen, so benutzt man das tragbare, in Fig. 15 auf S. 82 abgebildete und dort noch näher beschriebene Universalstativ.

Der vordere Teil des Verbrennungrohrs, wo die Absorptionsapparate für die Oxyde des Schwefels und Stickstoffs und für die Halogene liegen, muß auf 300 bis 320° erhitzt werden. Das geschieht durch ein, auf einen Bunsenbrenner aufzusetzendes, etwa 25 cm langes, verstellbares Flammenrohr, mit etwa 20 kleinen, kaum leuchtenden Flämmchen.

Die vordere Stütze oder die vordere Wand des fest montierten Gestells ist mit einem runden oder ovalen Ausschnitt versehen, um das Flammenrohr, wenn nötig, bis nahe an den vorderen Stopfen des Verbrennungrohrs vorschieben zu können.

4. Als S a u e r s t o f f ü b e r t r ä g e r, K o n t a k t s u b s t a n z, dient an Stelle des früher verwendeten Platinmohrs oder

Platinquarzes jetzt ausschließlich nur noch dünnes Platinblech, das zu einem sechsseitigen Stern zusammengeschweißt ist. Ein solcher, etwa 10 cm langer „Kontaktstern", in Fig. 1 abgebildet, soll den Querschnitt des Verbrennungrohrs ziemlich ausfüllen, das Platinblech sei etwa $^{1}/_{10}$ mm stark. Dieses Blech ist um so wirksamer, je dünner es ist, ein dünner

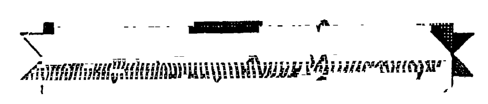


Fig. 1.

Stern ist aber weniger haltbar und verliert leicht seine Form, namentlich die besonders wirksamen, scharfen Kanten und Ecken. Die Verbrennung geschieht hauptsächlich an den vorderen, der Substanz zugewendeten, scharf geschnittenen Kanten. Man kann sich davon leicht überzeugen, wie von der Wirksamkeit des Platinblechs überhaupt, wenn man den horizontal gehaltenen Stern in einer Bunsenflamme zum Glühen erhitzt und plötzlich die Flamme durch momentanes Zusammendrücken des Gasschlauchs auslöscht. Der Stern glüht im Gasstrom weiter, selbst dann, wenn er schon etwas abgekühlt war. Sehr dünnes Blech kommt dabei wieder leichter zum Glühen und entzündet auch das ausströmende Gas leichter, als starkes. Wenn sich das Gas oft auch an dem horizontal gehaltenen Sterne nicht mehr entzünden will, so tritt meist noch Entzündung ein, wenn man den Stern senkrecht aufrichtet, so daß das Gas gegen die scharfen Kanten strömt; auch hier übertrifft das dünne Blech das dickere.

Der Vorgang eignet sich als Vorlesungsversuch, um die katalytische Kraft des Platins in einfacher Weise vorzuführen.

Um auf der ganzen Länge des Sterns solche scharfe Kanten, die im Verbrennungsrohre dem Sauerstoffstrom

entgegenstehen, an mehreren Stellen zu haben, kann man die einzelnen Blechstreifen senkrecht zur Längsrichtung einschneiden und den mittleren Teil, wie das aus der Fig. 2 ersichtlich ist, beiseite biegen.

Die katalytische Kraft des Platinsterns durch Platinieren zu steigern, wie es für die Elektroden bei Leitfähigkeitsbestimmungen nach Kohlrausch's Vorschrift üblich ist, hat sich für die Elementaranalyse nicht erzielen lassen.

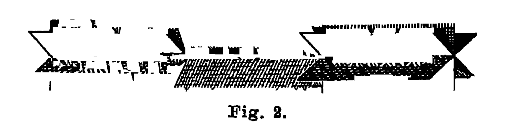


Fig. 2.

Es kommt noch hinzu, daß der zarte, rauhe Überzug, der bei Leitfähigkeitsbestimmungen mechanisch nicht weiter beansprucht wird, durch das unvermeidliche Berühren beim Herausnehmen aus dem Rohr, Wiedereinbringen, beim Abspülen usw. sehr bald abgenutzt wird.

Das Platin kann beim Verbrennen solcher Stoffe, die vielleicht auch nur in Spuren flüchtige Metalle wie Blei, Zinn, Zink, Arsen usw. enthalten, unwirksam werden.

Ein so „vergifteter" Stern läßt sich durch Auskochen mit starker Salzsäure nicht immer wieder bis zur vollen Wirksamsamkeit regenerieren. Am meisten und am leichtesten wird ein Platinstern bis zur völligen Unbrauchbarkeit geschädigt, wenn er in glühendem Zustande mit Bleisuperoxyd in Berührung kommt, er erlangt dann seine volle Wirksamkeit auch durch Behandeln mit Säure nicht wieder, s. a. S. 70.

Der Kontaktstern liegt etwa in der Mitte des Verbrennungrohrs, eher dem hinteren Ende etwas zugeschoben. Der hintere Teil des Rohrs dient zur Aufnahme des Porzellanschiffchens mit dem zu verbrennenden Stoff, in folgendem oft nur schlechtweg „Substanz" genannt, im vorderen werden die Porzellanschiffchen mit den Ab-

sorptionsmitteln, nämlich Silber für die Halogene, Bleisuperoxyd für die Oxyde des Stickstoffs und des Schwefels, aufgestellt.

5. Die Absorptionsapparate schließt man an das vordere Ende des Verbrennungrohrs an, sie werden an einem wagerechten Glas- oder Messingstabe mit verschiebbaren Messinghäkchen aufgehängt.

Zur Aufnahme des Wassers dient ein U-förmiges Chlorkalziumrohr, dessen Schenkel mit eingeriebenen Glasstopfen verschließbar sind. Das dem Verbrennungsrohre zugewendete Ansatzrohr ist zu einer Kugel aufgeblasen, die im Innern noch eine ebenfalls dem Verbrennungsrohre zugewendete Glasspitze trägt. Sie dient dazu, dem verdichteten Wasser den Zutritt zum Chlorkalzium zu erschweren. Da bis zum Wägen aus dieser Kugel und dem sich anschließenden Ansatzrohre Wasser verdunsten kann, so muß beim Aufbewahren dieses Ansatzrohr noch besonders geschlossen gehalten werden. Das für diesen Zweck gebräuchliche kurze Endchen Gummischlauch, das auf der einen Seite mit einem Stückchen Glasstab verstopft wird, verschmutzt leicht das Glasrohr und schützt überdies nicht sicher vor Wasserverlust. Besser ist schon ein sorgfältig gefeilter und geglätteter, kleiner Korkstopfen, der natürlich während des Wägens entfernt werden muß. Am besten ist ein gut eingeriebener kleiner Glasstopfen, den man auch beim Wägen am Apparate beläßt. Während der Verbrennung legt man ihn, um ihn nicht zu verlieren, vorn in das Verbrennungsrohr hinein.

Das scharf getrocknete, poröse Chlorkalzium ist bekanntlich ein ausgezeichnetes und für die Elementaranalyse das beste Absorptionsmittel für Wasser. Daher wird der größte Teil des Wasserdampfs schon von den ersten Chlorkalziumstücken zurückgehalten, diese zer-

fließen dabei, erstarren aber wieder, wenn sie die ihrem Kristallwassergehalte entsprechende Wassermenge aufgenommen haben, und können dadurch, während das übrige Chlorkalzium noch vollkommen trocken ist, sogar den ganzen Querschnitt des Rohrs verstopfen. Um diesem Übelstande zu begegnen, wird der dem Verbrennungsrohr zugewendete Schenkel des Chlorkalziumrohrs nicht ganz gefüllt, sondern ein Raum von 1—2 cm freigelassen. Man legt dann einen kleinen Wattepfropf auf das Chlorkalzium, darüber einige grobe Stücke und füllt den Raum daneben mit Watte aus. Diese groben Stücke halten schon den größten Teil des Wasserdampfs zurück. Sobald sie daher nach einer Reihe von Verbrennungen zu zerfließen beginnen, werden sie mitsamt der ebenfalls feucht gewordenen Watte entfernt und in derselben Weise erneuert. Eine Neufüllung des ganzen Rohrs oder ein Trocknen des herausgenommenen Rohrinhalts wird dann erst nach sehr langer Zeit einmal nötig.

Beim Füllen des Chlorkalziumrohrs — übrigens auch der später zu beschreibenden Natronkalkapparate — ist mit besonderer Sorgfalt darauf zu achten, daß kein Staub in die Ansatzröhrchen, namentlich nicht in das dem Verbrennungsrohr abgewendete, hineingelangt; denn hier zurückbleibende Spuren ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an, die dann vor der Verbrennung mitgewogen wird. Während der Verbrennung führt der scharfgetrocknete Gasstrom diese Feuchtigkeit in den Natronkalkapparat, wo sie festgehalten, mitgewogen und als Kohlensäure berechnet wird.

Am besten verhindert man das Hineinstäuben in die Ansatzröhren der Chlorkalzium- und Natronkalkapparate, wenn man vor dem Füllen die Ansatzröhrchen beiderseits, d. h. innen und außen, mit kleinen Wattepfröpfchen

verschließt, die man hernach wieder entfernt. Außerdem versäume man nach dem Füllen nie, das Innere der Röhrchen erst mit einem feuchten, dann mit einem trocknen Röllchen aus Fließpapier sorgfältig auszuwischen und sich mit der Lupe zu überzeugen, daß kein Stäubchen mehr darin haftet. Überhaupt sind nicht nur nach beendeter Füllung, sondern auch während des Gebrauchs von Zeit zu Zeit die Ansatzröhrchen sämtlicher Apparate mit der Lupe auf Staub zu prüfen und wenn nötig, zu reinigen.

Auch Staub, der nach beendetem Füllen außen an den Apparaten haften bleibt, kann in ähnlicher Weise schaden; man wischt daher nach beendeter Füllung die Apparate auch außen mit feuchtem Fließpapier ab oder bringt sie, indem man die Ansatzröhrchen mit den Fingern zuhält, einfach gut verschlossen unter die Wasserleitung und trocknet sie danach mit einem weichen Tuche sorgfältig ab.

Um zu verhindern, daß während der Verbrennung durch den vielleicht einmal sehr heftig werdenden Gasstrom Staub mitgerissen und in den Ansatzröhrchen abgelagert wird, fülle man die innere Höhlung der Glasstopfen sowohl der Chlorkalziumröhren, wie auch der noch zu beschreibenden Natronkalkapparate locker mit Watte an.

Das aus dem Handel bezogene, gekörnte Chlorkalzium enthält oft, obgleich es äußerlich trocken erscheint, nicht unbeträchtliche Mengen Feuchtigkeit; man tut daher gut, es unmittelbar vor dem Gebrauch zu prüfen, indem man eine kleine Menge in einem trocknen Reagenzglase über freier Flamme vorsichtig erhitzt. Verdichtet sich an den kalten Teilen des Rohres Wasser in Tropfen, so muß das Chlorkalzium noch einmal getrocknet werden, indem man eine angemessene Menge in ein sehr weites, langes und mit der Mündung etwas

schräg nach unten in eine Klammer eingespanntes Reagenzglas füllt und so lange durch Bespülen mit einer Flamme erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr sichtbar sind. Das Entweichen des Wassers wird gefördert und das Trocknen beschleunigt, wenn man durch das Rohr mit einem bis zum Boden reichenden engen Glasrohr trockne Luft oder Sauerstoff leitet. Man läßt dann in diesem Gasstrom etwas erkalten, und füllt dann noch möglichst heiß in das Chlorkalziumrohr ein. Das zum Auffangen und Wägen des Wassers bestimmte Chlorkalzium muß noch etwas länger im Kohlensäurestrom behandelt werden, weil es beim Erhitzen Salzsäure abgespalten haben und dadurch alkalisch geworden sein kann, so daß es bei der Verbrennung Kohlensäure zurückhalten würde. Am besten läßt man einige Zeit, nicht unter einer Stunde, einen langsamen Kohlensäurestrom hindurchgehn, schließt dann die Hähne und läßt über Nacht stehn. Die Kohlensäure hat dann Zeit, auch die großen Stücke zu durchdringen. Am andern Tage wird die Kohlensäure durch trockne Luft oder Sauerstoff ersetzt. Da es praktisch ist, einige so vorbereitete Chlorkalziumröhren vorrätig zu halten, so hängt man die noch mit Kohlensäure gefüllten Röhren an das letzte Rohr bei einer Verbrennung an, wobei die Kohlensäure durch den unverbrauchten Sauerstoff allmählich verdrängt wird. Jedenfalls muß der Sauerstoff sehr lange durchgeleitet werden, damit die Kohlensäure auch sicher aus den Poren des Chlorkalziums vertrieben wird.

Die Verbindung des Chlorkalziumrohrs mit dem Verbrennungsrohre geschieht durch einen guten Kautschuk- oder Korkstopfen, der nur für den ersten Gebrauch ein bis zwei Stunden bei 100° getrocknet wird. Das Trocknen wird später unterlassen, der Stopfen vielmehr sofort nach jeder Verbrennung in den Exsikkator

getan. Genau ebenso wird auch der hintere Stopfen hehandelt, durch den der Sauerstoff in das Verbrennungsrohr eintritt. Werden täglich Verbrennungen gemacht, so ist jedesmal wiederholtes besonderes Trocknen auch dieses Stopfens überflüssig.

Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure wird durch gekörnten Natronkalk in gewogenen, eben-

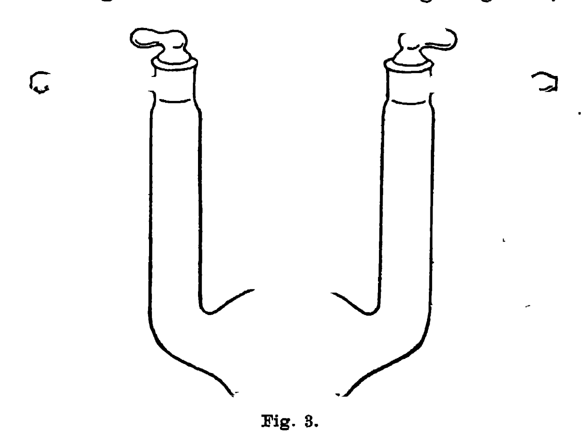


Fig. 3.

falls mit eingeriebenen Glasstopfen verschlossenen Apparaten zurückgehalten.

Von diesen Natronkalkapparaten hat sich außer den gewöhnlichen, natürlich mit Glashähnen versehenen, U-Röhren die sogenannte „Ente“ und der „Stempel“ besonders bewährt. Die Ente, Fig. 3, besteht aus einem in der Biegung erweiterten U-Rohr mit eingeriebenen Glasstopfen und Ansatzröhren. Die Erweiterung hat einen flachen Boden, so daß sich der Apparat bequem auf die Wage stellen läßt.

Der Stempel, Fig. 4, der nach den Seiten weniger ausladet und daher auch auf einer kleinen Wage, ohne irgendwo anzustoßen, Platz findet, besteht aus einem zylinderförmigen Gefäße mit flachem Boden. Aus dem

nur wenig gewölbtem Deckel wachsen zwei Glasröhren heraus, die mit eingeriebenen Glasstöpseln und seitlichen, natürlich in Oliven endigenden Ansatzröhrchen versehen sind. Die eine dieser senkrechten Glasröhren, und zwar die, durch die der Gasstrom eintreten soll, reicht bis auf den Boden des Gefäßes, die andere endet unmittelbar unter der Decke.

Jeder dieser Apparate kann 15—20 gr Natronkalk aufnehmen, so daß eine Füllung für 20—30 Verbrennungen ausreicht. Da sich der Natronkalk bei der Aufnahme von Kohlensäure etwas ausdehnt, so dürfen die Apparate, um ein Bersten zu verhindern, nicht zu fest gefüllt werden, indem man dem lockeren Pulver etwas Watte oder Glaswolle beimischt.

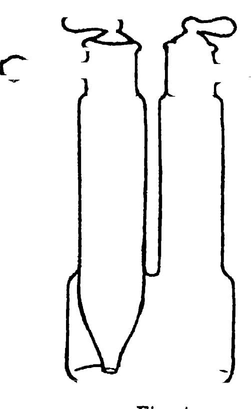


Fig. 4.

Da ferner ganz trockner Natronkalk Kohlensäure langsamer und in geringerer Menge aufnimmt, so muß er vor dem Einfüllen auf seinen Wassergehalt geprüft werden, indem man eine kleine Menge, wie das schon beim Chlorkalzium beschrieben wurde, S. 27, in einem trocknen Reagenzglase über freier Flamme erhitzt. Scheidet sich an dem kalten Ende des Rohrs nur ein schwacher Hauch oder gar kein Wasser ab, so muß der Natronkalk befeuchtet werden. Der für eine Füllung mit etwa 1 ccm Wasser befeuchtete Natronkalk wird mit einem Pistill bis auf Graupengröße zerkleinert, hiermit jedoch nur die mittlere Höhlung der Ente oder der Stempel selbst gefüllt, und zwar so locker, daß man den Inhalt noch hin und her schütteln kann. Die beiden senkrechten Röhren erhalten nur grobe, nicht angefeuchtete Stücke.

Die Neufüllung der erschöpften Apparate wird manchmal dadurch erschwert, daß der verbrauchte Natronkalk zusammenbäckt und sich dann nur schwer von den Wänden entfernen läßt. Am besten füllt man den ganzen Apparat, nachdem man die Hähne herausgenommen hat, mit salzsäurehaltigem Wasser und legt ihn über Nacht in eine mit derselben Flüssigkeit gefüllte Porzellanschale; die ganze, dann zu einem dünnen Schlamm aufgeweichte Masse läßt sich leicht ausgießen und wegwaschen.

An die „Ente" oder den „Stempel" wird ein ebenfalls mit Natronkalk gefülltes, mit eingeriebenen Glasstöpseln verschließbares U-Rohr angeschlossen; es soll die letzten Spuren von Kohlensäure und die Feuchtigkeit festhalten, die von dem Gasstrom aus Ente oder Stempel mitgeführt wird. Beträgt die Gewichtzunahme dieses U-Rohrs mehr als einige Milligramme, so wird dadurch angezeigt, daß der große Natronkalkapparat erschöpft ist und neugefüllt werden muß. Damit das zweite Rohr während der Verbrennung keine Feuchtigkeit verliert, wird der zweite, dem Verbrennungsrohr abgewandte Schenkel mit gekörntem Chlorkalzium gefüllt.

Natronkalk und Chlorkalzium in demselben Rohre schließen sich eigentlich gegenseitig aus, weil der erste für die sichere Absorption der Kohlensäure feucht, das Chlorkalzium aber für die sichere Absorption des Wassers trocken sein muß. Es wird daher allmählich das Wasser von dem Natronkalk zu dem Chlorkalzium wandern, bis dieses eine gewisse Menge Feuchtigkeit aufgenommen hat, dann ist man aber nicht mehr sicher, daß nun noch alles Wasser festgehalten wird. Man muß daher von Zeit zu Zeit das Chlorkalzium aus diesem Rohre herausnehmen, im Reagenzglase erhitzen, bis es alle Feuchtigkeit verloren hat, und dann wieder einfüllen. Hier ist es natür-

lich gleichgültig, wenn das Chlorkalzium dabei etwas Salzsäure verlieren und alkalisch werden sollte. Man kann die beschriebene Unbequemlichkeit dadurch vermeiden, daß man das U-Rohr ganz mit Natronkalk anfüllt und noch ein gewogenes U-Rohr mit Chlorkalzium anfügt; allerdings hat man dann bei jeder Verbrennung zwei Wägungen mehr, man müßte denn dieses Chlorkalziumrohr, was sehr gut angeht, von so kleinen Ausmessungen und daher geringem Gewichte wählen, daß man es mit dem Natronkalkrohre zusammen auf die Wage legen kann.

Endlich kann man sich dadurch helfen, daß man den einen Schenkel des U-Rohrs mit einer Einschnürung versieht, die einen eingeriebenen Glashahn trägt (s. Fig. 5). Die kleinere Abteilung wird dann mit Chlorkalzium gefüllt und der Zwischenhahn nur während der Verbrennung geöffnet. Außerdem noch ein nicht gewogenes Chlorkalziumrohr zum Schutze gegen etwa von rückwärts eintretende Feuchtigkeit einzuschalten, hat sich als überflüssig erwiesen, da während der ganzen Verbrennung ein lebhafter Gasstrom durch die Apparate streicht, der ein Eindringen von Feuchtigkeit von dieser Seite verhindert.

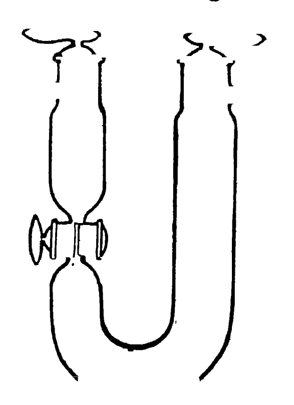


Fig. 5.

Den Schluß macht eine kleine, mit etwa 1 %iger Palladiumchlorürlösung gefüllte Waschflasche, die die Stärke des den ganzen Apparat durchlaufenden Gasstroms zu erkennen gestattet. Da es sich während der

Verbrennung um den Vergleich des ein- und austretenden Gasstroms handelt, so muß das in die Palladiumlösung eintauchende Rohrende eine so große Öffnung haben, daß aus ihm Gasblasen möglichst derselben Größe austreten, wie aus dem in die Schwefelsäure des Trockenturms eintauchenden Rohre. Dieses Rohr muß jedoch eine etwas kleinere Öffnung haben, als das Rohr in der Palladiumlösung, weil die bei gleichem Drucke durch die schwerere Flüssigkeit tretenden Gasblasen aus hier nicht weiter zu erörternden physikalischen Gründen kleiner sind, als die durch die leichtere Flüssigkeit tretenden.

Durch eine Trübung der Palladiumchlorürlösung wird unvollkommene Verbrennung angezeigt; Analysen bei denen solche Trübung eintritt, sind zu verwerfen.

Die Palladiumlösung wird zweckmäßig wie folgt hergestellt: Man übergießt etwa 1 g reines käufliches Palladiumchlorür (Merck) mit etwa 100 ccm kaltes Wasser, läßt unter oft wiederholtem Umschütteln einige Zeit stehen, und filtriert von der Flüssigkeit je nach Bedarf klar, für jedes Fläschchen etwa 15 ccm. Die ursprüngliche Lösung wird alsbald mit kaltem Wasser wieder aufgefüllt, so lange noch ungelöstes Palladiumchlorür vorhanden ist. Man reicht unendlich lange mit einem Gramm Palladiumchlorür aus.

Hat sich bei einer mißglückten Verbrennung einmal die Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Palladium geschwärzt oder getrübt, so ist sie sofort in das Vorratgefäß zurückzufilterieren, das Fläschchen zu reinigen und neu zu füllen; in einem nicht ganz sauberen Gefäße kann man eine schwache Trübung nicht erkennen. Oft scheint die Flüssigkeit klar, während sich an ihrem oberen Rande ein schwarzer Ring abgelagert hat, der natürlich nur in einem blanken Gefäße sichtbar wird,

besonders wenn man es etwas neigt. Ein solcher Rand ist natürlich ebenfalls sorgfältig zu beseitigen.

Geringe Spuren unverbrannter Gase, gewöhnlich Kohlenoxyd, werden bei schnellem Gasstrome nicht immer sicher durch Trübung der Flüssigkeit selbst oder durch den schwarzen Rand angezeigt, wohl aber, wenn man das untere Ende des Glasröhrchens, aus dem die Gase die Waschflasche verlassen, durch einen Tropfen verschließt, indem man das ganze Gefäß einige Male stark hin und her schüttelt; dieser Tropfen steigt dann während der Verbrennung in dem Röhrchen auf und nieder und trübt sich selbst bei den geringsten Spuren von Kohlenoxyd, das von allen in Betracht kommenden Gasen am schwersten angezeigt wird.

Alle Röhren der bis jetzt beschriebenen Apparate, die durch Gummischlauch miteinander verbunden werden, haben genau dieselbe Weite, so daß man nur eine Sorte Schlauch nötig hat und nie in die Verlegenheit kommt, ein enges mit einem weiten Rohre verbinden zu müssen.

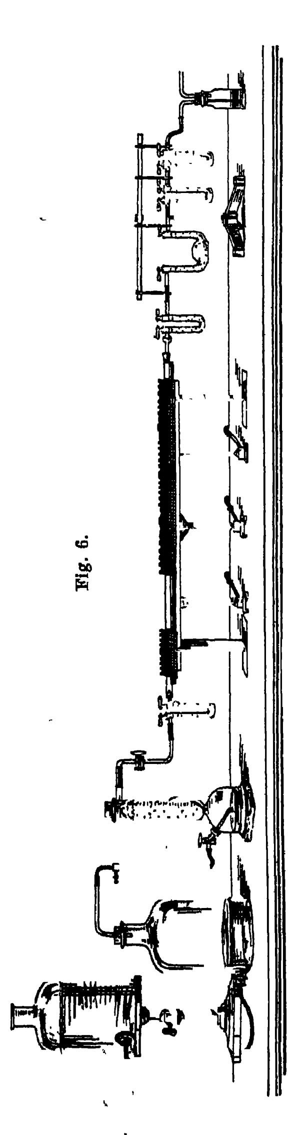
Der zur Verbindung der Apparate bestimmte Schlauch ist vor dem ersten Gebrauch in kurzen Enden bei 100° zu trocknen und dann dauernd im Exsikkator aufzubewahren. Da trockner Gummischlauch aus der Luft von außen Feuchtigkeit aufnimmt und gelegentlich nach innen wieder abgibt, so sind die Apparate stets so zu verbinden, daß sich die Glasröhren im Schlauch unmittelbar berühren.

Gut getrockneter Gummischlauch läßt sich nur schwer über die Glasröhren ziehn und noch schwerer nach beendeter Verbrennung entfernen, so daß das Auseinandernehmen der Apparate manchmal zur Qual wird. Diesem Übelstande wird, wie schon mehrmals kurz erwähnt, dadurch abgeholfen, daß die Enden der Glasröhren an den Apparaten etwas zugespitzt und hinter

der stumpfen Spitze zu einer Olive aufgeblasen werden; natürlich darf die lichte Weite der Röhren dadurch nur so weit verengert werden, daß man zur Reinigung noch immer bequem mit zusammengerolltem Fließpapier hineingelangt. Selbst ganz trockner und verhältnismäßig enger Gummischlauch läßt sich auf so zubereitete Röhren bequem aufschieben, zumal wenn man das betreffende Ende einige Augenblicke zwischen den natürlich trocknen Händen rollt, umgekehrt macht auch das Abziehen der Schläuche, wobei wohl noch leichter einmal ein Rohr zerbrochen wird, ebensowenig Schwierigkeit. Es ist daher gänzlich überflüssig und es muß auch unter allen Umständen vermieden werden, bei der Zusammensetzung der Apparate in die Verbindungschläuche zu hauchen oder zu blasen.

Dort wo zwei Apparate unmittelbar miteinander verbunden werden sollen, müssen im Innern des Schlauchs die Ansatzröhrchen Glas an Glas stoßen, auch darf der Gummischlauch nur so lang sein, daß er nur eben über die Olive hinüberreicht und sich unmittelbar dahinter glatt und enge an das Glasrohr anschmiegt.

Da die Absorptionsapparate sämtlich durch eingeriebene Glasstopfen luftdicht abgeschlossen werden und da sie ohne Neufüllung für zwanzig bis dreißig, auch wohl mehr Verbrennungen ausreichen, so füllt man sie am besten schon vor der ersten Wägung mit Sauerstoff; man hat dann wie auch bei späteren Verbrennungen, nicht mehr nötig, am Schluß den Sauerstoff durch Luft zu ersetzen, sondern man wägt die Apparate immer mit Sauerstoff gefüllt. Auf diese Weise wird auch ein zweiter Trockenapparat und Gasbehälter für die Luft, die den Sauerstoff sonst nach der Verbrennung wieder zu ersetzen hat, überflüssig. Sorgfältig aufbewahrte, mit gut eingeriebenen, stets verschlossen gehaltenen und mit


Fig. 6.

einem Fetthauche versehene Chlorkalziumröhren und Natronkalkapparate behalten monatelang ihr Gewicht; Beweis, daß der Sauerstoff nicht hinaus diffundiert und keine Luft eintritt. Die Zeitersparnis bei der einzelnen Verbrennung dadurch, daß der Ersatz des Sauerstoffs durch Luft umgangen wird, ist sehr beträchtlich.

Bei allen Apparaten mit Ausnahme des ersten Chlorkalziumrohrs, aus dessen Kugel nach der Wägung sich fast immer etwas Wasser herausschleudern läßt, ist daher das Endgewicht nach der Verbrennung gleich das Anfangsgewicht für eine neue; die Gewichte sind demnach nur nachzuprüfen, was wiederum Zeitersparnis bedeutet.

Durch ein frisch gefülltes Chlorkalziumrohr läßt man wie üblich, um etwa beim Erhitzen entstandenen Ätzkalk unschädlich zu machen, einen langsamen Strom von Kohlensäure gehn. Nachdem man, wie schon erwähnt, die eingeleitete Kohlensäure einige Stunden bei geschlossenen Hähnen hat einwirken lassen, ersetzt man sie nicht durch Luft, sondern gleich durch Sauerstoff, wobei man auch

gleich, wenn erst die Kohlensäure hauptsächlich vertrieben ist, frisch gefüllte Natronkalkapparate vorspannen kann.

Den ganzen Aufbau und die Zusammenstellung der Apparate gibt Fig. 6 wieder.

Es muß zum Schluß noch an die alte Liebigsche Beobachtung erinnert werden, daß der unmittelbar nach der Verbrennung auf die Wage gebrachte Kaliapparat während der ersten Viertelstunden oft um mehr als 5 mg zunimmt; diese Zunahme wird bekanntlich von Liebig durch die Verdichtung von Wasserdampf auf der Außenoberfläche erklärt. Das ist aber jedenfalls nicht der einzige Grund, vielmehr ist das schwankende Gewicht, übrigens und vielleicht in noch höherem Maße auch des Chlorkalziumrohrs, von der schwankenden Temperatur der Apparate abhängig.

Dieser Übelstand zeigt sich bei den Natronkalkapparaten in noch höherem Maße, denn der Temperaturausgleich geht in dem mit Flüssigkeit gefüllten Liebigschen Kaliapparate verhältnismäßig schnell vor sich, während ein durch die ganze Masse, vielleicht durch heftige Kohlensäureabsorption warmgewordener, mit festem Stoff gefüllter Natronkalkapparat dazu naturgemäß längere Zeit gebraucht, weil der durch Strömung verursachte Ausgleich wegfällt.

Streng genommen sollen daher alle Wägungen nicht nur bei annähernd derselben Temperatur ausgeführt werden, die Apparate müssen auch durch und durch diese Temperatur angenommen haben. Das ist namentlich im Winter dann kaum zu erreichen, wenn die Apparate die Nacht über in ungeheiztem Zimmer standen und bald nach erfolgter Heizung, wenn wohl das Zimmer, noch nicht aber die Apparate völlig durchwärmt sind, auf die Wage gebracht werden. Auch die Wage muß bereits die Temperatur des Zimmers angenommen haben.

Man wird daher am besten die Apparate dauernd neben der Wage in dem möglichst gleichmäßig warm gehaltenen, im Winter auch während der Nacht geheizten Wägezimmer aufbewahren und die Wägung möglichst nicht gleich nach der Verbrennung, sondern am besten erst am nächsten Morgen, wo sich der Temperaturausgleich sicher vollzogen hat, vornehmen. Haben die Apparate über Nacht im ungeheizten Zimmer gestanden, so bedarf es je nach dem Temperaturabfall bis drei Stunden und darüber, um zu konstantem Gewichte bei mittlerer Temperatur zu gelangen. Man kann diesem Übelstande auch im ungeheizten Zimmer einigermaßen begegnen, wenn man die Apparate über Nacht in geeigneten Vorrichtungen, z. B. in doppelten, innen und außen dick mit Filz beschlagenen Kästen aufbewahrt und sie so vor starker Abkühlung schützt.

Hat man nicht Zeit mit der zweiten Wägung bis zum nächsten Morgen zu warten, so kommt man erfahrungsgemäß annähernd zu denselben Zahlen, wenn man die Wägung in der Zeit von einer halben bis einer Stunde nach der Verbrennung vornimmt. Da es aber auf jeden Fall sicherer ist, diese Wägungen am nächsten Morgen noch einmal nachzuprüfen, so sollte man sich unter allen Umständen, um am Beginn einer neuen Analyse nicht behindert zu sein, einen doppelten Satz Absorptionsapparate bereit halten und die endgültige Wägung erst vornehmen, wenn die Apparate sicher die Temperatur der Umgebung angenommen haben.

Kurz vor jeder Wägung ist immer einer der eingeriebenen Glasstopfen der Absorptionsapparate für einen Augenblick zum Ausgleich des etwa verschiedenen Luftdrucks zu lüften, ohne daß man dabei die Apparate länger als nötig mit der warmen Hand berührt. Man fasse sie vielmehr möglichst nur mit zwei

Fingern an dem Hahnstück an, dessen Kücken man drehen will.

Zu unsicheren Gewichten kann man endlich kommen, wenn man die Apparate, kurz bevor man sie auf die Wage setzt, mit einem seidenen Tuche oder dgl. abwischt, weil dabei statische Elektrizität erzeugt wird, die das regelrechte Schwingen der Wage störend beeinflußt. Am besten ist, wenn man die Apparate peinlich sauber hält, möglichst vor Staub geschützt aufbewahrt und kurz vor dem Wägen nicht mehr abwischt.

Das, wie schon S. 19 beschrieben, ausgewaschene, mit Fließpapier ausgewischte, mit destilliertem Wasser nachgespülte, abgetropfte und unten mit einem weichen Baumwolltuche abgetrocknete Verbrennungsrohr wird im Verbrennungsgestell völlig getrocknet, indem man es wie bei einer Verbrennung mit dem Sauerstoffbehälter und den Trockenapparaten verbindet und einen langsamen Sauerstoffstrom hindurchleitet, während man bei aufgesetzten Dächern mit den gleichmäßig verteilten Brennern und dem Flammenrohr auf etwa 2—300° erhitzt. Die etwa nötigen, mit Bleisuperoxyd oder Silber, wie später zu beschreiben, beschickten Absorptionsschiffchen werden schon vor Beginn des Erhitzens in den vorderen Teil des Rohrs an die richtige Stelle geschoben und so mitgetrocknet. Da lufttrockenes Bleisuperoxyd meist beträchtliche Mengen Feuchtigkeit enthält, die es nur langsam und bei ziemlich hoher Temperatur vollständig abgibt, so muß der vordere Teil des Rohrs besonders stark bis 320° und nicht zu kurze Zeit erhitzt werden, was, wie wir später sehen werden, s. S. 67, noch aus einem anderen Grunde nötig ist.

Die vordere Öffnung des Rohrs wird dabei, wenigstens zum Schluß, während das Rohr noch heiß ist, mit einem Chlorkalziumrohr und am besten mit demselben

Stopfen, der später auch bei der Verbrennung dienen soll, verschlossen. Nachdem das getrocknete Rohr auch im Sauerstoffstrom erkaltet ist, ist es zur Verbrennung fertig.

Auch auf die Beschaffenheit und das Trocknen des hinteren Stopfens ist Obacht zu geben; er ist immer mitzutrocknen, indem man auch den hinteren Teil des Rohrs genügend warm werden läßt, nämlich so warm, wie er auch bei der Verbrennung wird. Da bei langem Gebrauche Kautschuk- wie Korkstopfen porös und brüchig werden, auch zusammenschrumpfen, so kann sich im Stopfen selbst, wie auch zwischen Stopfen und Glaswand Feuchtigkeit ansammeln, die bei nicht genügend hohem und langem Erhitzen zurückbleibt; sie muß noch während der Verbrennung in das vordere Chlorkalziumrohr getrieben werden, was nicht immer leicht gelingt.

Es kann demjenigen, der die Methode zum ersten Male benutzt, namentlich aber beim Unterrichte, nicht dringend genug empfohlen werden, den neu zusammengebauten Apparat durch einen blinden Versuch zu prüfen, indem man wie bei einer Verbrennung, aber ohne Substanz verfährt, d. h. die gewogenen Absorptionsapparate vorschaltet und ein bis zwei Stunden einen mäßigen Sauerstoffstrom durch das entsprechend erhitzte Rohr hindurchleitet; die Gewichtzunahme des Chlorkalziumrohrs darf dabei 2, und die Gewichtzu- oder -abnahme der Natronkalkapparate $^1/_2$ mg nicht überschreiten.

Übermäßige Gewichtzunahme des Chlorkalziumrohrs beruht gewöhnlich auf ungenügendem Austrocknen des Verbrennungrohrs, namentlich der Bleisuperoxydschiffchen, ferner auf der schlechten Beschaffenheit oder dem sorglosen Aufbewahren der Verbrennungstopfen oder der Erschöpfung, d. h. zu großer Feuchtigkeit oder Unsauberkeit des hinteren Chlorkalziumrohrs u. ähnl.

Gewichtzunahme der Natronkalkapparate kann entstehen durch zu großen Feuchtigkeitsgehalt des vorderen Chlorkalziumrohrs, denn ein scharf getrockneter Luftstrom führt schon aus mäßig feuchtem, scheinbar ganz trockenem Chlorkalzium Feuchtigkeit fort. Das Gleiche geschieht durch Chlorkalziumstaub im zweiten Ansatzröhrchen des Chlorkalziumrohrs. Beim Stehen an der Luft zieht dieser Staub Feuchtigkeit an und gibt sie ebenfalls an den trockenen Gasstrom während der Verbrennung ab.

Gewichtabnahme der Natronkalkapparate kann eintreten, wenn das Chlorkalzium des am Ende des ganzen Apparats befindlichen Natronkalkapparats oder des mitgewogenen besonderen Chlorkalziumrohrs zu feucht geworden ist und Feuchtigkeit abgibt oder wenn sich am Ansatzrohr des zweiten Natronkalkapparats oder des daran angeschlossenen Chlorkalziumrohrs Chlorkalziumstaub befindet. Die entsprechenden Ansatzröhrchen sind vor der Verbrennung mit der Lupe zu besichtigen, man findet dann oft einzelne Körnchen, die nicht selten zu kleinen Tröpfchen zerflossen sind.

An Stelle des blinden Versuchs kann man auch durch die Analyse eines leicht zu verbrennenden und leicht rein zu beschaffenden Stoffes, z. B. von Rohrzucker, die Fehlerlosigkeit des Apparats prüfen; das geschehe auch dann, wenn, was selbst dem geschicktesten und erfahrensten Arbeiter zustoßen kann, eine Analyse unerklärlicherweise aus der Reihe fällt. Die Klippen, woran eine Elementaranalyse nicht nur nach dieser Methode, sondern überhaupt, scheitern kann, sind so zahlreich und oft durch so leicht zu übersehende Kleinigkeiten bedingt, daß es nicht selten großen Scharfsinns und nicht erlahmender Geduld bedarf, um die Ursache zu finden. Es ist ein Vorteil der vereinfachten Elementaranalyse,

daß die ganze Apparatur klar und einfach ist, und daß sich die eigentliche Verbrennung dem Auge sichtbar vollzieht. Endlich kann auch ein etwa verbleibender Rückstand, z. B. nicht vermutete Asche, alsbald bemerkt und näher geprüft werden.

Man sieht ohne weiteres, daß für den Aufbau der Apparate und für die Ausführung der Analyse ein besonderer Verbrennungstisch oder gar ein besonderes Verbrennungzimmer gänzlich überflüssig ist. Immerhin beansprucht der ganze Apparat, auf dem gewöhnlichen Arbeitstisch aufgebaut, doch eine Länge von anderthalb bis zwei Metern. Dieser Raum steht nicht immer zur Verfügung, besonders wenn der Apparat, was am wünschenswertesten ist, dauernd fertig zum Gebrauch aufgestellt bleiben soll.

Wir haben daher ein tragbares Universalstativ ersonnen, das sich an beliebigem Orte aufstellen und nach Gebrauch wieder beiseite setzen läßt. Wie sich aus der Abbildung, Fig. 15 auf S. 82, ergibt, vereinigt es sämtliche Apparate auf sehr engem Raume.

Auf einer schweren, gußeisernen Platte stehen aufrecht, fest eingeschraubt, zwei Röhren, die oben mit zwei flachen, nebeneinander laufenden eisernen Schienen und etwa in halber Höhe mit einem wagerechten Gasrohre verbunden sind.

Die beiden senkrechten Röhren tragen oben die beiden eisernen Seitenbleche des schon auf S. 18 und 36 beschriebenen und abgebildeten, einfachen Verbrennungsgestells mit den entsprechenden Ausschnitten zur Aufnahme der eisernen Schienen für Verbrennungsrohr und Dächer. Auf der dicht darunter liegenden, doppelten Längsschiene laufen die Brenner und das Flammenrohr wie bei dem auf Seite 81 Fig. 14 beschriebenen und abgebildeten festen Gestell, nur tragen

die Brenner hier kein seitlich gebogenes Schlauchansatzstück, sondern dieses verläuft in grader Linie nach unten, höchstens ein wenig schräg gebogen, weil sich so der Schlauch am einfachsten, ohne zu knicken, in Bogen legt, und man beim Bewegen der Brenner so am wenigsten vom Schlauch behindert wird. Aus demselben Grunde sind die Schlauchansatzstücke am mittleren Gasrohr — man bedarf deren vier, für die später zu beschreibende Stickstoffbestimmung noch einen fünften, der aber nach der entgegengesetzten Richtung weist — im schrägen Winkel nach oben geneigt. Der Ansatzstutzen für die Gaszuleitung zeigt nach unten, wo sich auch am besten der Gasauslaß befindet. Das ganze Gasrohr läßt sich übrigens um seine Längsachse drehen und somit auch anderen Verhältnissen anpassen.

Ein drittes senkrechtes eisernes Rohr, das sich seitlich rückwärts, nahe der einen Ecke der Grundplatte befindet, auf der Zeichnung links, trägt etwa 32 cm von dieser ein eisernes Kreuz mit federnden Armen zur Aufnahme des Trockenturms. Die Druckflasche steht auf einem, am Ende des senkrechten Rohrs angebrachten, zweiten eisernen Kreuz, etwa 75 cm vom Fußboden. Die Sauerstoffflasche hat ihren Platz auf der eisernen Grundplatte.

An dem in der Abbildung rechts stehenden, vertikalen Rohr ist unterhalb der eisernen Stütze rechtwinklig ein Eisenstab mit einem kleinen Holztische zur Aufnahme verschiedener Utensilien angebracht. Aus dem Tische wächst ein senkrechter Eisenstab, woran sich an einer Klammer der wagerechte Balken für die Absorptionsapparate und eine federnde Klemme für das Palladiumfläschchen befinden.

Ein Haken an dem senkrechten Rohre dient zum Anhängen der Tiegelzange usw.

Der ganze Apparat kann an beliebiger Stelle im

Laboratorium aufgestellt werden, auch so, was ein besonderer Vorzug ist, daß er an allen Seiten freisteht und zugänglich ist, dazu hat man am besten einen an passender Stelle in den Fußboden eingelassenen Gasauslaß.

II. Das Verfahren.

Das Verfahren besteht allgemein gesagt darin, daß die Dämpfe der allmählich vergasten Substanz mit der zur Verbrennung mehr als ausreichenden Menge Sauerstoff über das glühende Platin geleitet werden. Dabei darf niemals, auch nicht für einen Augenblick Sauerstoffmangel eintreten, weil sonst unverbrannte Dämpfe das Platin überschreiten, die jenseits, d. h. im vorderen Teile des Rohrs, selbst wenn hier nachträglich Sauerstoff im Überschuß hinzutritt, nicht mehr vollständig verbrannt werden. Ist dieser, übrigens leicht zu vermeidende Fall, der sich durch Schwärzung der vorgelegten Palladiumlösung kundtut, eingetreten, so ist die Analyse verloren, man führt sie nur zu Ende, um das Rohr für die nächste vorzubereiten. Nur bei unvorsichtigem Erhitzen und nur unter besonderen Umständen und mit gewissen Stoffen kann geschehen, daß sich die brennbaren Dämpfe in einer langen Rohrstrecke in dem Verhältnisse mit Sauerstoff mischen, daß dieser annähernd zur völligen Verbrennung ausreicht. Dann kann es auch zu kleinen Verpuffungen kommen, wobei gewöhnlich nur das hintere Chlorkalziumrohr herausgedrückt wird. Verfährt man jedoch genau nach Vorschrift, so sind solche Unfälle ausgeschlossen, denn sie können nie eintreten, wenn man dafür Sorge trägt, daß der Raum, wo die Bildung explosiver Gemische überhaupt möglich ist, nämlich zwischen Substanz und glühendem Platinstern,

möglichst klein ist, d. h. also wenn man mit dem zu verbrennenden Stoffe so nahe an den Kontaktstern rückt, wie ihre Flüchtigkeit es nur immer gestattet. Es muß dabei natürlich immer nur eine ganz langsame Vergasung vor sich gehen, denn sonst kann sich sogar jenseits des Platinsterns ein explosives Gemisch bilden. Tritt das ein, wozu allerdings ein hoher Grad von Unachtsamkeit gehört, so kann die Explosion sogar so heftig werden, daß das Rohr zersprengt wird.

Bei sehr flüchtigen Stoffen, die im Einsatzröhrchen verbrannt werden, ist diese Gefahr noch viel weniger zu fürchten. Bei diesen füllt man den nicht vom Schiffchen eingenommenen Raum des Einsatzrohrs mit inerten Stoffen am besten mit porösem Quarz, s. S. 61, vollständig aus und verkleinert dadurch den Raum, wo sich ein explosives Gemisch bilden kann. Um die Verbrennung möglichst schon im Innern des Einsatzrohrs vor sich gehen zu lassen, läßt man den eingeschnittenen Platinstern etwas in das Einsatzrohr hineinragen.

Wer so unachtsam ist, daß ihm unverbrannte Dämpfe in solcher Menge über das Platin gehen, daß es dort sogar zu einer Abscheidung von Ruß kommt, was übrigens nur bei hochmolekularen, unzersetzt flüchtigen Stoffen, die in kleinem Gasvolum eine große Menge Kohlenstoff enthalten, möglich ist, der erleidet in der immerhin etwas schwierigen und umständlichen Reinigung des verschmutzten Rohrs, vielleicht auch der vorgelegten Absorptionsapparate, gerechte Strafe. Man glühe dann aber nicht etwa das ganze Rohr durch, wie das bei der Verbrennung mit Kupferoxyd üblich ist, sondern man wasche es nach Entfernung des Inhalts mit Alkohol aus und wische mit Fließpapier sorgfältig nach.

Die einfache Sauerstoffzuführung.

Mit dem bis jetzt beschriebenen Apparate lassen sich alle organischen Verbindungen, seien sie leicht oder schwer, mit oder ohne Zersetzung flüchtig, durchaus zuverlässig verbrennen, nur hat man das Verfahren den bekannten oder leicht festzustellenden Eigenschaften des zu verbrennenden Stoffes anzupassen. Es genügt, eine kleine Menge davon in einem Reagenzglase über freier Flamme zu erhitzen, um zu sehen, ob die Substanz leicht oder schwer, mit oder ohne Zersetzung schmelzbar, sublimierbar oder flüchtig ist, ob sie sich lebhaft zersetzt oder gar verpufft oder explodiert. Es verlangt sehr wenig Erfahrung, den dabei gemachten Beobachtungen das einzuschlagende Verfahren anzupassen.

Der Platinstern liegt gewöhnlich etwa in der Mitte des Verbrennungrohrs, der vordere Raum bleibt leer oder er nimmt bei stickstoff-, halogen- oder schwefelhaltigen Stoffen die noch zu beschreibenden Absorptionsmittel auf.

Die Substanz wird in einem Wägegläschen der in Fig. 7 abgebildeten Form, dem sogenannten „chemischen

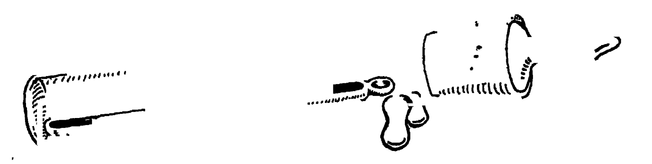


Fig. 7.

Schweinchen“, in einem etwa 7 cm langen Porzellanschiffchen, Griff nach vorn, abgewogen und getrocknet. Man wägt zuerst zusammen Wägeglas und Schiffchen, füllt die Substanz ein, 0,2—0,3 g, wägt wieder und trocknet bis zu unveränderlichem Gewicht im Exsikkator

über Schwefelsäure oder Phosphorsäureanhydrid oder im Trockenschranke bei 100° oder sonst angemessener Temperatur.

Das Wägegläschen wird im Exsikkator stets offen aufbewahrt und nur geschlossen, wenn man es herausnimmt, z. B. um es auf die Wage zu stellen. Es muß dann erst einige Minuten auf der Wageschale stehen, um durch Adsorption von Feuchtigkeit auf beständiges Gewicht zu kommen.

Die gewogene Substanz wird im geschlossenen Wägegläschen an das Verbrennungsrohr gebracht, das, wie früher beschrieben, getrocknet und mit den Absorptionsapparaten versehen ist.

Man öffnet das Verbrennungsrohr, indem man den hinteren Stopfen mitsamt dem Chlorkalziumrohr, das man unbesorgt beiseite legen oder loslassen kann, herausnimmt, zieht mit einer Pinzette das Porzellanschiffchen am Griff aus dem Wägeglas, führt es in das Verbrennungsrohr ein und schiebt es mit einem dicken, genügend langen und vorn zu einem flachen Knopf aufgedrückten Glasstabe, bis in die Nähe des Kontaktsterns. Bei schwer, d. h. erst bei hoher Temperatur zersetzlichen Stoffen kann man das Schiffchen dem Platinsterne bis auf etwa 8 cm nähern, bei leichter zersetzlichen, bleibt man entsprechend weiter ab, 12 cm und darüber. Nachdem man den Glasstab zurückgezogen und das Chlorkalziumrohr mit dem Stopfen wieder fest eingesetzt hat, ist das Rohr auf dichten Schluß zu prüfen.

Nur während des Einsetzens hat die Substanz Gelegenheit, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen; man verfahre daher, um diese Zeit abzukürzen, möglichst schnell.

Man beginnt mit dem Durchleiten des Sauerstoffs, den man unter einem Druck von etwa 60—70 cm stehen

läßt — die Druckflasche ist dem entsprechend zu heben, auf dem Universalstativ hat sie schon den richtigen Stand — schließt, wenn der Gasstrom im Gange ist, den zweiten Hahn des vordersten Chlorkalziumrohrs oder Natronkalkapparats und wartet kurze Zeit, bis sich der Druck im Rohre mit dem vor dem Trockenturm ausgeglichen hat. Wenn nach kurzer Zeit das Durchtreten von Gasblasen durch die Schwefelsäure des Trockenturms vollständig aufhört, dann ist der Apparat dicht.

Ehe man den Apparat unter Druck setzt, hat man sich zu überzeugen, daß die Glasstopfen an den Absorptionsapparaten fest eingesetzt sind, sie werden sonst durch den Überdruck emporgehoben oder gar weggeschleudert. Das tritt namentlich ein, wenn die Stopfen mit zu viel und zu dünnflüssigem Fett eingerieben sind; es genügt für dichten Schluß ein Fetthauch.

Man achte darauf, daß man niemals, während der geschlossene Apparat unter Druck steht, die Verbindung zwischen Trockenturm und Sauerstoffbehälter löst, z. B. wenn die Sauerstofflasche ausgewechselt oder neu gefüllt werden soll. Man schließe vielmehr immer zuerst den am unteren Gefäße des Trockenturms befindlichen Glashahn. Bevor dieser Hahn wieder geöffnet wird, muß der Überdruck nach vorn, d. h. durch die Absorptionsapparate ausgeglichen sein, weil sonst die Schwefelsäure in den hinteren Verbindungschlauch gedrückt wird. Geschieht das trotzdem einmal, so ist der Schlauch durch einen neuen zu ersetzen.

Hört bei der Prüfung auf Dichtheit das Durchtreten von Gasblasen im Trockenturme nicht auf, so ist die undichte Stelle aufzusuchen, in der Art, daß man zunächst den dem Verbrennungsrohr zugewandten Hahn des hinteren Chlorkalziumrohrs schließt und nun beobachtet, ob die Gasblasen verschwinden. Ist das nicht der

Fall, so liegt die Undichtheit im Trockenturm oder im hinteren Chlorkalziumrohr und muß aufgesucht und beseitigt werden, obwohl eine undichte Stelle hier nur einen Verlust an Sauerstoff bedeutet. Es wird aber dadurch auch die Beurteilung des Sauerstoffstroms erschwert oder unmöglich gemacht.

Ist der hintere Teil des Apparats dicht, so schließt man, während der Sauerstoffstrom durch den Apparat streicht, den äußersten Hahn am vordersten Chlorkalzium- oder Natronkalkrohr; hören nach kurzer Zeit die Gasblasen im Schwefelsäurebehälter des Trockenturms auf, so ist der ganze Apparat dicht und es kann mit der Verbrennung begonnen werden. Trifft das aber nicht zu, so schließt man den dem Verbrennungsrohr zugewandten Hahn des ersten Chlorkalziumrohrs, um, wenn dann die Gasblasen aufhören, ihn wieder zu öffnen und ebenso mit dem nächsten Hahn zu verfahren usf., bis man die Undichtheit gefunden und beseitigt hat.

Man kann nach dieser Prüfung, um ganz sicher zu gehen, zum Schluß auch noch, während der Sauerstoffstrom das Rohr durchfließt, erst den äußersten Hahn, also den dem Palladiumfläschchen nächsten, schließen und dann den Hahn am Schwefelsäurebehälter des Trockenturms. Man läßt den ganzen Apparat mindestens 5 Minuten unter Druck stehen und öffnet dann wieder den geschlossenen Hahn des Chlorkalziumrohrs; es muß einige Zeit ein lebhafter Gasstrom durch die Palladiumlösung gehen.

Hat man seine Apparate erst einmal vorschriftsmäßig hergerichtet und hält man sie sauber und ordentlich, so kommen Undichtigkeiten kaum mehr vor. Tritt der Fall jedoch wirklich einmal ein, so liegt die Schuld gewöhnlich an den Schläuchen zwischen den Absorptionsapparaten. Zu dicker Schlauch platzt leicht am Rande auf und bildet dort auf dem Rohr einen dreieckigen

Schlitz, durch den die Luft eindringen kann. Vorzuziehen ist ein dünnwandiger Schlauch ohne Naht, der sich leicht über die Oliven der Ansatzröhren schieben läßt und sich dahinter wieder fest zusammenzieht.

Bei der Prüfung des zusammengesetzten Apparats auf dichten Schluß achte man darauf, daß der die Druckflaschen verbindende Schlauch, der keine übermäßige Länge haben soll, sich nicht etwa knickt oder in einen zu scharfen Bogen legt. Es kann auch vorkommen, daß, wie schon früher geschildert wurde (s. S. 14), Sauerstoff in solchen Bogen tritt und dort zurückbleibt. In allen diesen Fällen ist das Nachfließen des Wassers und damit ein regelmäßiges Austreten des Sauerstoffs erschwert. Der Apparat scheint zwar bei der Prüfung dicht zu sein, beginnt man jedoch mit der Verbrennung, so strömt kein Sauerstoff nach und die Substanz geht unverbrannt über das Platin. In solchem Falle muß daher der Druckschlauch, bevor man mit der Verbrennung beginnt, geradegelegt und die etwa zurückgebliebene Luft durch Streichen mit den Fingern nach oben, d. h. nach der Druckflasche hin entfernt werden. Ist diese Operation während einer Verbrennung vorzunehmen, so muß der Glashahn am Schwefelsäurebehälter des Trockenturms geschlossen werden, damit nicht plötzlich ein starker Gasstrom durch den Apparat gejagt werde.

Ist nunmehr alles in Ordnung, so beginnt man mit dem Durchleiten des Sauerstoffs. Man kann die Geschwindigkeit des Gasstroms an zwei Stellen beobachten, einmal im Schwefelsäurebehälter des Trockenturms und zweitens im Palladiumfläschchen. Sind die beiden Öffnungen der in die Flüssigkeit eintauchenden Gasentbindungsröhren in der schon beschriebenen Weise (s. S. 33), aufeinander eingestimmt, so wird vor Beginn der Verbrennung auch die Anzahl der Blasen ungefähr gleich

groß sein. Sobald aber der Verbrauch an Sauerstoff und die Bildung von Wasser und Kohlensäure beginnt, wird der vordere Gasstrom entsprechend erlahmen; man hat daher in dem Unterschiede der Gasgeschwindigkeit hinten und vorn einen Maßstab für den Verlauf der Verbrennung. Bei stickstoffhaltigen Stoffen ist zu berücksichtigen, daß der größte Teil des Stickstoffs bei der Verbrennung gasförmig entweicht, so daß das austretende Gas durch ihn vermehrt wird.

Man regle im allgemeinen so, daß der Gasstrom in der Palladiumlösung annähernd gleich bleibt, wobei er unter Umständen in der Schwefelsäure des Trockenturms sehr lebhaft wird. Man kann jedoch hier die Geschwindigkeit ohne Gefahr auf 80 ccm in der Minute treiben, vorübergehend und im Notfalle auch noch stärker, sogar soweit, daß man die einzelnen Blasen kaum noch deutlich voneinander unterscheidet. Die mit trocknen Mitteln gefüllten Absorptionsapparate sind auch dem stärksten Gasstrome gewachsen.

Um ein für allemal eine Vorstellung über die Gasmenge, die bei bestimmter Blasenzahl durch einen einmal eingerichteten Apparat hindurchgehen, zu bekommen, ist es nützlich, bei verschiedener Geschwindigkeit die hindurchtretenden Gasmengen aufzufangen und zu messen.

Man steigere bei der Verbrennung die Geschwindigkeit des Sauerstoffstroms nicht übermäßig und ohne Not, sondern nur dann, wenn einmal etwa durch unvorsichtiges Erhitzen eine zu starke Vergasung der Substanz eingetreten ist. Man erstrebe jedoch, woran immer wieder erinnert werden muß, eine sehr große Geschwindigkeit nur dann, wenn man die Methode sicher beherrscht. Als Grundsatz halte man fest: gegeben ein Sauerstoffstrom etwa der angegebenen Stärke, wonach sich die

Vergasung der Substanz zu richten hat, nicht aber umgekehrt: gegeben eine bestimmte Stärke der Vergasung, worauf man den Sauerstoffstrom einzustellen sucht; denn den Sauerstoffstrom kann man sofort in jeder Sekunde mäßigen oder verstärken, man hat ihn völlig in der Hand, nicht aber ebenso die Vergasung einer Substanz, deren Eigenschaften bei hoher Temperatur vielleicht nicht einmal genau bekannt sind.

Man bedenke ferner, daß bei den unzersetzt flüchtigen Stoffen für gleiche Raumteile des Dampfes je nach der Größe des Molekuls eine sehr verschiedene Menge Sauerstoff nötig ist. So braucht beispielsweise 1 Raumteil Methylalkohol nur $1^1/_2$ Raumteile Sauerstoff, 1 Raumteil Naphtalin aber 12mal und gar 1 Raumteil Anthrazen $16^1/_2$mal soviel Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung. Bei hochmolekularen Stoffen hat man daher die Vergasung vorsichtiger zu leiten.

Man regelt den Sauerstoffstrom mit dem Quetsch- oder Glashahn zwischen Sauerstoffbehälter und Trockenturm. Hat der Quetschhahn feines Gewinde, so läßt sich der Gasstrom in jeder beliebigen Stärke einstellen. Benutzt man einen Glashahn, so erreicht man noch feinere Einstellung, wenn man die kreisrunde Durchbohrung des Kückens nach beiden Seiten hin mit einer scharfkantigen feinen Feile keilförmig erweitert, so daß beim Öffnen des Hahns erst ein feiner, dann sich mehr und mehr erweiternder Spalt über die Öffnung des Rohrs tritt.

Hat man sich nach Einbringen der Substanz von dem dichten Schlusse des ganzen Apparats überzeugt und den Sauerstoffstrom angemessen eingestellt, so entzündet man den mit Spalt versehenen Brenner unter dem Kontaktstern erst mit kleiner Flamme, dann diese allmählich verstärkend derart, daß zwar der hintere Teil

des Sterns in helle Rotglut gerät, das bald darüber gestellte Dach aber hinten ungefähr mit dem Sterne abschneidet, so daß es also soweit wie möglich von dem Schiffchen entfernt bleibt. Für die meisten Stoffe genügt es, wenn der hintere Teil des Kontaktsterns lebhaft glüht. Es gibt aber auch schwerer verbrennliche Gase und Dämpfe, z. B. Methan abgebende und halogenhaltige aromatische Verbindungen u. a., die erst bei sehr starker Hitze zerfallen und vollkommen verbrennen; man sorge dann für einen besonders guten Teklubrenner und achte darauf, daß das Rohr mindestens an dieser Stelle scharf an der Rinne anliege. Man bringe den ganzen Platinstern zur hellen Rotglut und benutze die schon S. 24 beschriebene, mehrfach eingeschnittene Form.

Unmittelbar nach Entzünden des mittleren Brenners — nämlich der eigentlichen Verbrennungsflamme — stellt man den Vergasungsbrenner ohne Spalt vorläufig mit einer kleinen Flamme, die bei leichtflüchtigen Stoffen sehr klein sein muß, bei schwerer flüchtigen größer sein kann, möglichst nahe dem hinteren Stopfen auf, so daß dieser hinterste Teil des Rohrs unmittelbar am Stopfen so heiß wird, daß man ihn nur eben für ganz kurze Zeit mit der Hand berühren kann. Hierdurch wird verhindert, daß rückwärts gehende Dämpfe der von vorn vergasten Substanz sich in der Nähe des Stopfens niederschlagen. Das muß unter allen Umständen vermieden werden, weil man solche Niederschläge, ohne den Stopfen zu gefährden, nicht wieder vertreiben kann.

Ist die Substanz schwer, d. h. erst bei hoher Temperatur flüchtig oder zersetzlich, so kann man die Vergasungsflamme gleich anfangs größer machen, immer muß man dabei aber in der richtigen Entfernung vom Stopfen bleiben und darf dem Schiffchen nur so nahe kommen, daß eben eine ganz schwache Vergasung oder

Zersetzung der Substanz eintritt. Ist das erreicht, so geht man mit der Flamme wieder etwas zurück. Niemals wird in diesem Stadium der Verbrennung über die hintere Flamme ein Dach gestellt.

Die allmähliche Vergasung der Substanz muß vielmehr stets von vorn nach hinten geschehen.

Zu dem Ende bringt man zunächst immer erst den Platinstern zum Glühen, indem man die darunter stehende Flamme allmählich bis zu ihrer vollen Größe aufdreht. Dieser Teil des Rohrs wird dabei mit einem halben Dache zugedeckt und zwar derart, daß der hintere Rand des Daches mit dem hinteren Rande des Platinsterns abschneidet.

Das kleine Dach kann man mit einem 10 cm breiten Glimmerfenster, durch das sich der glühende Platinstern beobachten läßt, versehen. Das Glimmerblättchen ist nur lose eingeschoben, so daß es, wenn es durch die Hitze blind geworden ist, sich leicht erneuern läßt. Das Glimmerfenster ist jedoch nur für den Anfänger nötig, wer sich erst einige Übung erworben hat, kann den Gang der Verbrennung ebensogut beobachten, wenn er das Dach von Zeit zu Zeit mit der Zange vorsichtig aufhebt. Man achte darauf, daß die Spitzen der Zange nicht zu dick seien, so daß sie sich leicht und genügend tief in die Bügel der Dächer einschieben lassen.

Nachdem der Platinstern in helle Glut geraten ist, beobachtet man, ob die Vergasung und Verbrennung einsetzt. Dafür hat man eine Reihe von Kennzeichen.

Ist die Substanz nur unter Zersetzung schmelzbar oder flüchtig, so sieht man, wie sie sich allmählich bräunt. Ohne Zersetzung schmelzende Stoffe fangen meist allmählich an zu vergasen, oft ganz unmerklich. Flüssigkeiten, also auch die geschmolzenen Stoffe, suchen der Flamme auszuweichen, entfernen sich daher von dem

glühenden Platinstern und sammeln sich am hinteren Ende des Schiffchens an. Das ist zu vermeiden, weil sonst später namentlich bei unvorsichtigem Erhitzen eine große Menge Substanz auf einmal vergast und nicht genügend Sauerstoff vorfindet. Man benutzt für solche Stoffe, besser sogar immer, Porzellanschiffchen, die durch zwei Stege in drei gleiche Abteilungen geteilt sind; in jede dieser Abteilungen wird beim Abwägen etwa der dritte Teil der Substanz gebracht. Sie kann dann in geschmolzenem Zustande nicht weit zurückweichen und die Vergasung läßt sich leichter regeln. Sehr gut bewährt haben sich auch Schiffchen aus unglasiertem Porzellan, in das der flüssig gewordene Stoff eindringt, sich gleichmäßig verteilt und dann sehr allmählich vergast.

Ist die Substanz sehr schwer schmelzbar und flüchtig und ist beim Erhitzen zunächst keine Veränderung zu beobachten, so sieht man zu, ob sich am vordersten Ende des Rohrs, das vorerst kalt gehalten wird, Wasser verdichtet. Trifft das zu, so ändert man vorläufig an der Stellung des Brenners unter dem Platinstern und des Dachs darüber nichts; denn die Verbrennung hat begonnen.

Ist das aber nicht der Fall, so geht man zunächst mit dem halben Dach über dem Kontaktsterne millimeterweise nach rückwärts, nach jeder Änderung beobachtend, so lange, bis nun Verbrennung und Vergasung einsetzt, deren Geschwindigkeit sich an der Substanz selbst, an der Bildung von Wasser am vorderen Teile des Rohrs und an dem Verhalten des Platinsterns beurteilen läßt. Rückt man mit dem halben Dache zurück, so muß man natürlich mit dem den vorderen Teil des Rohrs bedeckenden zweiten Dache folgen, aber so, daß dieser durch das darunter stehende Flammenrohr angemessen erhitzt bleibt. Zwischen den einzelnen Dächern

darf keine Lücke entstehen, indem man sie mit darübergestellten halben Dächern zudeckt, wenn dabei auch die Dächer an manchen Stellen doppelt liegen.

Man bleibe mit dem vorderen Dach und dem Flammenrohr anfangs genügend weit vom vorderen Stopfen zurück, damit sich dort das entstandene Wasser verdichten kann.

Dem zurückweichenden halben Dache folgt man schließlich auch, aber immer nur sehr allmählich und in kleinen Schritten mit dem darunterstehenden Brenner, dabei darf dieser aber nur so weit zurückgestellt werden, daß mindestens noch die hintere Hälfte des Platinsterns in heller Rotglut bleibt Nur bei sehr schwer zersetzlichen Stoffen kommt man so nicht auf genügend hohe Temperatur, dann hilft man sich dadurch, daß man noch eine zweite Verbrennungsflamme entzündet und mit dieser natürlich mit größter Vorsicht rückwärts geht, nachdem man vorher durch Vorwärtsschieben der eigentlichen Verbrennungsflamme genügend Platz gemacht hat.

Eine etwas andere Behandlung verlangen solche Stoffe, die zwar ziemlich hoch schmelzen, aber schon bei niedriger Temperatur, also bei schwacher Erwärmung starke Dampfspannung zeigen, z. B. Naphtalin. Bei diesen läßt man beide Brenner an der ursprünglichen Stelle stehen, so daß nur ein warmer Gasstrom über das Schiffchen streicht, der die Dämpfe ganz allmählich mitnimmt. Man rückt nur so lange mit dem vorderen Brenner und dem darüberstehenden Dach ganz vorsichtig näher, bis sich vorn im Rohr das erste Wasser zeigt; dann läßt man beide Brenner unverrückt stehen und überläßt die ruhig fortschreitende Verbrennung am besten sich selbst.

Das Verhalten des Kontaktsterns dient ebenfalls dazu, den Gang der Verbrennung zu beurteilen, da er

bei lebhafter Vergasung, natürlich nur solange genügend Sauerstoff vorhanden ist, sehr hell aufglüht. Man suche die Vergasung so einzurichten, daß der hintere Teil des Sterns in hellem Aufleuchten bleibt. Bei manchen Stoffen wie z. B. Kohlehydraten, Eiweiß u. ähnl., die beim Vergasen unverbrennliche Stoffe wie Wasser und Kohlensäure abgeben, bleibt dieses Aufleuchten zuweilen aus.

Ist man mit dem Verbrennungsbrenner so weit wie möglich zurückgegangen und ebenso mit dem darüberstehenden halben Dach und erlahmt trotzdem die Vergasung, so kann man sich auch, anstatt einen zweiten Verbrennungsbrenner aufzustellen, dem Schiffchen von hinten mit dem Vergasungsbrenner nähern. Man verfährt am besten so, daß man millimeterweise, auch wohl schneller, wenn die Substanz sehr schwer flüchtig ist, vorgeht und gleichzeitig dabei auch die Flamme allmählich höher schraubt, so daß immer noch der hintere Teil des Rohrs in der Nähe des Stopfens genügend heiß bleibt. Auf diese Weise kommt man dem Schiffchen schließlich mit der voll aufgedrehten Flamme, aber ohne aufgesetzten Spalt ganz nahe. Muß man sich hierbei jedoch soweit vom Stopfen entfernen, daß die Gefahr entsteht, es könne das Rohr hinten zu kalt werden, so setzt man dort ein halbes Dach auf, aber niemals unmittelbar über die Flamme.

Man macht mit dem Vergasungsbrenner halt, sobald die Verflüchtigung wieder genügend stark geworden ist, und rückt erst weiter vor, wenn sie wieder erlahmt. Schließlich kommt man mit dem Brenner unter das Schiffchen, dann tritt meistens Verkohlung ein, an der man dann einen sichtbaren Anhalt hat. Auf die schließlich zurückbleibende reine Kohle nehme man nicht weiter Rücksicht, sondern suche die Substanz erst völlig zu entgasen. Das Verbrennen der Kohle wird erst zum

Schluß vorgenommen und zwar dann von vorn nach hinten, indem man auch das Schiffchen mit einem Dache bedeckt und schließlich auch den Vergasungsbrenner mit dem Spalte versieht. Man kann dann gewöhnlich auch den Sauerstoffstrom verstärken. Die Verbrennung der Kohle geht meist sehr flott in wenigen Minuten von statten.

Ist alles verbrannt und höchstens eine kohlefreie Asche zurückgeblieben, so werden die Flammen erst kleiner gedreht und schließlich gelöscht, so daß sich das zum Schluß stark glühende Rohr nur langsam abkühlt. Das ist für seine Haltbarkeit von Bedeutung; ein gut behandeltes Rohr aus Jenaer Glas kann hundert Verbrennungen und mehr aushalten. Wird schließlich das Glas auch an den stark erhitzten Stellen undurchsichtig, so kann man das Rohr auch noch umdrehen, d. h. die undurchsichtige Stelle nach vorn bringen. Wer die Methode beherrscht, kann übrigens auch im teilweise undurchsichtig gewordenen Rohre ganz sicher verbrennen.

Nachdem das Rohr einigermaßen erkaltet ist, entfernt man die Absorptionsapparate und wägt nach angemessener Zeit.

Nach Beendigung der Verbrennung ist das Rohr für eine neue Analyse bereit, vorausgesetzt, daß man über doppelte Absorptionsapparate verfügt. Für die Verbrennung von 0,2—0,3 g Substanz bedarf man etwa 3—4 l Sauerstoff, hat man erst einige Übung, so kommt man auch mit weniger, etwa 2—3 l, aus.

Leicht flüchtige Stoffe.

Sehr leicht flüchtige Stoffe lassen sich auf die geschilderte Weise nicht verbrennen, weil die Vergasung zu stürmisch wird, und man mit der Stärke des Sauerstoffstroms nicht folgen kann, denn der verstärkte

Strom nimmt auch immer wieder entprechend mehr Dämpfe mit.

Solche Stoffe verbrennt man in dem, in Fig. 8 abgebildeten, hinten geschlossenen Einsatzrohre. Je nach der Flüchtigkeit wendet man Einsatzröhren von 10 bis 17 cm Länge an. Man kann auch weniger flüchtige Stoffe im Einsatzrohr verbrennen und dann das Verfahren ohne Gefahr erheblich beschleunigen, Bedingung



Fig. 8.

ist jedoch, daß sich bei der Zersetzung nicht zu viel Kohle abscheidet; denn wenn der Sauerstoff auch ziemlich tief in diese Röhren hineindiffundiert, so kann doch für Verbrennung der abgeschiedenen Kohle unter Umständen sehr viel Zeit nötig sein. Natürlich wird man aus diesem Grunde für solche Stoffe immer ein möglichst kurzes Einsatzrohr wählen.

Ist die Substanz so flüchtig, daß während des Abwägens usw. Verluste zu befürchten sind, so wird sie in bekannter Weise in ein Glaskügelchen gefüllt, das nur bei sehr leicht flüchtigen Stoffen zugeschmolzen zu werden braucht. Das Abwägen des Kügelchens ohne und mit Substanz geschieht ebenfalls im Wägegläschen Fig. 7 auf S. 46, mit oder ohne Schiffchen. Im ersten Falle hat man den Vorteil, daß man dem Kügelchen schon vorher eine angemessene Lage geben kann.

Das Einbringen nicht zu flüchtiger Stoffe in das Verbrennungsrohr geschieht, nachdem schon sämtliche Apparate angehängt sind, und die Kontaktsubstanz bereits glüht oder wenigstens stark vorgewärmt ist. Die Prüfung des Rohrs hat jedoch immer zu erfolgen, ehe man die Flammen entzündet, weil sonst das durch die

Erwärmung sich ausdehnende Gas, keine genaue Beobachtung zuläßt. Bei sehr flüchtigen Stoffen prüft man, um Verlust zu vermeiden, vor Einbringen der Substanz, denn man kann mit einiger Sicherheit annehmen, daß dichter Schluß auch bestehen bleibt, nachdem die Substanz eingeführt worden ist; denn hierbei wird ja nur noch einmal der hintere Stopfen gelöst. Es ist also nur dafür zu sorgen, daß dieser wieder gut und fest eingesetzt wird.

Man verfährt nun des näheren wie folgt: Das mit allen Apparaten versehene, auf guten Schluß geprüfte Verbrennungsrohr wird vorsichtig mit dem Verbrennungsbrenner und dem Flammenrohr angeheizt, der Sauerstoffstrom eingestellt. Sobald der Platinstern glüht, wird das mit dem Rohr getrocknete und noch im Rohre befindliche, aber schon vorher von dem Kontaktstern zurückgezogene, also nicht mehr sehr warme Einsatzrohr soweit mit einem, vorn zu einem spitzen Haken umgebogenen starken Kupferdraht an der Öse erfaßt und so weit herausgezogen, daß man es bequem mit zwei Fingern fassen kann. Man öffnet das dem Exsikkator entnommene Wägegläschen, ergreift mit einer Pinzette das Schiffchen und setzt es in das ganz herausgenommene Einsatzrohr bis an das zugeschmolzene Ende und schiebt dann das mit den Fingern in das Verbrennungsrohr hineingegebene Einsatzrohr mit dem Kupferdrahte bis an den schon glühenden Platinstern heran. Die Länge des Einsatzrohrs muß so bemessen sein, daß die Substanz nicht sofort lebhaft vergast oder gar kocht.

Befindet sich die Substanz unmitelbar im Porzellanschiffchen, was natürlich nur bei nicht zu großer Flüchtigkeit möglich ist, so füllt man den vorderen leeren Teil des Einsatzrohrs mit einem, an der einen Seite mit einer Öse versehenen schwer schmelzbaren Glasstabe oder mit

groben Quarzstücken oder zerkleinerten Porzellanscherben an. Der Glasstab muß die richtige, dem Einsatzrohr angemessene Länge haben, d. h. er muß das Schiffchen auf der einen Seite berühren, auf der andern nur etwa einen Zentimeter des Einsatzrohrs freilassen. Der Glasstab wird mit einem ganz dünnen Platindraht mehrfach spiralförmig umwunden, dadurch wird ein Anschmelzen des Glasstabes an die untere Wand des Einsatzrohrs sicher vermieden auch bei außergewöhnlicher Temperatursteigerung und außerdem kann man, da dieser Draht bei der Verbrennung ebenfalls als Katalysator wirkt und ziemlich tief in das Rohr hinein aufglüht, einen Maßstab für den Gang der Verbrennung gewinnen.

Die an Stelle des schwer schmelzbaren Glasstabes ebensogut verwendbaren porösen Quarzstückchen werden wie folgt gewonnen: Faustgroße Stücke möglichst reinen, weißen, derben Quarzes werden im Perrotschen Ofen auf helle Rotglut erhitzt und dann plötzlich in kaltes Wasser geworfen. Der dadurch porös und mürbe gewordene Quarz läßt sich leicht zu erbsengroßen und kleineren Stücken zerdrücken, die zunächst zur Entfernung des Eisens sorgfältig mit reiner konzentrierter Salzsäure gekocht, mit Wasser ausgewaschen und dann getrocknet werden. Man siebt die kleineren Stücke und das Pulver ab und bewahrt diesen Teil für die Verbrennung explosiver Stoffe auf (s. S. 83).

Die groben Stücke benutzt man an Stelle des Glasstabs zum Ausfüllen des Einsatzrohrs. Das ist immer nötig, um den Raum, wo sich mit dem Sauerstoff ein explosives Gemisch bilden könnte, möglichst zu verkleinern. Zwar ist eine etwa eintretende Verpuffung meist nur unbedeutend und ungefährlich, wiederholt sich auch nie zum zweiten Male, trotzdem kann dadurch unverbrannte Substanz über das Platin gehen, es kann

aber auch das Schiffchen vorwärts in den heißeren Teil des Rohrs gerückt werden und es kann dann natürlich eine lebhafte Verdampfung einsetzen.

Die Quarzstückchen sind natürlich vor der Verbrennung auszuglühen und im Exsikkator aufzubewahren.

Befindet sich die zu verbrennende Substanz im Glaskügelchen, so muß man selbstverständlich vor dem Einbringen die mit dem Glasmesser angeritzte Spitze abbrechen, wenn nicht das Kügelchen, was für die meisten Stoffe angängig ist, überhaupt offen gewogen wurde. Man kann das Kügelchen im Schiffchen liegend einbringen, ebenso gut aber, wenn nicht besser, namentlich bei sehr flüchtigen Stoffen, ist es, das Kügelchen unmittelbar in das Einsatzrohr zu bringen. Man läßt es an den Boden des etwas schief gehaltenen Einsatzrohrs rutschen, läßt einige Stückchen porösen Quarzes nachfolgen, so daß sie unter den Schwanz des Kügelchens zu liegen kommen. Man dreht das Rohr so, daß der Schwanz schräg aufwärts oder mindestens wagerecht steht, damit die in der Kugel befindliche Flüssigkeit nicht den Eingang verschließe und vielleicht beim Erwärmen auf einmal herausgeschleudert werde. Tritt das doch einmal ein, so wird die Flüssigkeit von dem porösen Quarze aufgesaugt und läßt sich auch dann noch meist allmählich verdampfen.

Das Kügelchen braucht nicht zertrümmert zu werden, denn etwa abgeschiedene Kohle verbrennt mit dem hineindiffundierenden Sauerstoff gewöhnlich auch im Innern des Kügelchens.

Da der Sauerstoffstrom schon vorher richtig eingestellt war, hat man jetzt nur zu beobachten, ob nach einiger Zeit die Verbrennung beginnt oder ob zuerst mit der vorderen, und wenn das nicht ausreicht, mit der hinteren Flamme, natürlich immer mit der nötigen Vor-

sicht nachgeholfen werden muß. Immerhin ist gerade hier besonders darauf zu achten, zumal wenn allmählich mit dem Verbrauche des Sauerstoffs die Oberfläche des Wassers in der höher stehenden Flasche sinkt und damit der Druck schwächer wird, daß der Sauerstoffstrom genügend stark bleibt.

Eine andere Gefahr zeigt sich bei weniger leicht flüchtigen Stoffen darin, daß sich Dämpfe an der oberen Rundung des Einsatzrohrs verdichten und daß diese plötzlich an der inneren Wand herunterfließend in großer Menge mit dem heißesten Teile des Rohrs in Berührung kommen und plötzlich wieder vergast werden. Das kann jedoch nur eintreten, wenn man nicht, wie vorgeschrieben, von vorn nach hinten erhitzt, sondern umgekehrt, indem man sich zu frühe mit der Vergasungsflamme nähert. Ist man genügend weit mit der Verbrennungsflamme und dem darüber stehenden Dach rückwärts gegangen, so wird das Rohr, mag man mit oder ohne Einsatzrohr verbrennen, immer genügend heiß, um eine Verdichtung von Dämpfen nicht eintreten zu lassen. Will man aber ganz sicher gehen, so kann man einen schmalen Streifen Asbestpapier unter das nicht poröse Schiffchen oder den Glasstab legen, so daß etwa herunterfließende Flüssigkeit davon aufgesaugt und von der heißen Rohrwand ferngehalten wird. Bei porösen Schiffchen ist natürlich eine solche Unterlage nicht nötig. Der Asbeststreifen muß mindestens 1 cm vom Rande des Einsatzrohrs entfernt bleiben. Neues Asbestpapier enthält meist Stärke und muß daher vor dem ersten Gebrauch, am besten im Sauerstoffstrom, ausgeglüht werden.

Ist das Einsatzrohr mit der Substanz und den eben beschriebenen Einrichtungen an das glühende Platin geschoben und das Verbrennungsrohr wieder vorschriftsmäßig geschlossen, so überläßt man den Apparat einige

Minuten sich selbst und beobachtet, ob die Verbrennung einsetzt, erkennbar an dem Wasseranflug in der Nähe des vorderen Stopfens, oft auch an dem lebhaften Aufglühen des Platinsterns. Tritt beides nach einiger Zeit nicht ein, so wird die niedrig brennende Vergasungsflamme in der Nähe des hinteren Stopfens aufgestellt, um, was übrigens bei sehr flüchtigen Stoffen kaum vorkommt, ein Rückwärtsgehen und Verdichten der Dämpfe in diesem Teile des Rohrs zu verhindern. Im übrigen wird die Verflüchtigung möglichst durch die Verbrennungsflamme und ihr Dach bewirkt und die Vergasungsflamme erst zum Schluß näher gerückt.

Man beobachtet nicht selten, daß eine kleine, manchmal kaum sichtbare Flamme im Innern des Einsatzrohrs brennt. Vergrößert sich diese Flamme und beginnt sie gar aus dem Einsatzrohr herauszutreten, so muß man mit Dach und Flamme, auch mit der Vergasungsflamme, wenn sie schon näher gerückt sein sollte, wieder abrücken, die Vergasungsflamme wohl auch wieder niedriger drehen, bis das Flämmchen in das Einsatzrohr zurückkehrt und kaum noch leuchtet oder ganz verschwindet. Ist auch dies Flämmchen bei sehr unvorsichtigem Erhitzen einmal sehr weit aus dem Einsatzrohr herausgetreten, so kann man manchmal noch durch Verstärken des Sauerstoffstroms die Verbrennung retten. In solchem Falle scheue man sich nicht, den Gasstrom so stark gehen zu lassen, daß die einzelnen Gasblasen im Palladiumfläschchen kaum noch zu unterscheiden sind; das Flämmchen wird dann stärker leuchtend und kehrt in das Einsatzrohr zurück. Danach wird der Gasstrom wieder gemäßigt.

Ist die Verflüchtigung beendet und im Innern des Einsatzrohrs nur noch unverbrannte Kohle, so wird auch die Vergasungsflamme voll aufgedreht, allmählich ge-

nähert, endlich der Schlitz aufgesetzt und nun von vorn nach hinten unter Aufsetzen der Dächer das Rohr bis einige Zentimeter hinter dem Einsatzrohre tüchtig durchgeglüht. War nicht übermäßig viel Kohle abgeschieden, so verbrennt sie meist verhältnismäßig schnell.

Die zu verbrennende Substanz enthält nur Kohlenstoff und Wasserstoff, vielleicht auch Sauerstoff.

In diesem Falle könnte das Rohr mit dem Platinstern abschließen und daher wesentlich kürzer genommen werden. Ist jedoch außerdem Stickstoff, Schwefel oder Halogen vorhanden, so ist noch genügend Raum für die Absorptionsmittel erforderlich. Da dieser sonst überflüssige Raum aber in keinem Falle schädlich ist, man bei Anwendung kürzerer Verbrennungsröhren jedoch auch noch für das Gestell eine Reihe kürzerer Winkeleisen nötig hätte, so benutzt man ein für allemal das 86 cm lange Rohr und läßt den vorderen Teil leer. Um hier Verdichtung des bei der Verbrennung gebildeten Wassers zu verhindern, wird gleich anfangs das Flammenrohr untergestellt, darüber ein ganzes Dach, die Flammen werden aber so niedrig gehalten, daß das Rohr nur etwa 200° heiß wird. Den vorderen Teil in der Nähe des Stopfens läßt man, wie schon beschrieben, zunächst kalt, um an dem dort sich verdichtenden Wasser den Beginn und Verlauf der Verbrennung zu erkennen. Zum Schluß wird Flammenrohr und Dach so weit vorgerückt, daß der warme Sauerstoffstrom das kondensierte Wasser mitnimmt. Für diesen Zweck ist die vordere Stütze mit einem runden oder länglichen Schlitz versehen, durch den sich das Flammenrohr auch bei verschiedener Höhe etwas hindurchschieben läßt.

Die zu verbrennende Substanz ist stickstoffhaltig.

In diesem Falle wird ein großer Teil des Stickstoffs, gleichgültig, in welcher Form er sich in der Verbindung befinde, durch Vermittlung des Platins zu Stickstoffdioxyd verbrannt. Dieses mit dem stets vorhandenen Wasser Salpetersäure bildend, vermehrt das Gewicht des Chlorkalziumrohrs oder macht gar aus dem Chlorkalzium Salzsäure frei, die in den Natronkalkapparat gelangt und so auch die Kohlenstoffbestimmung fälscht oder ungünstig beeinflußt.

Das Stickstoffdioxyd muß demnach festgehalten und unschädlich gemacht werden.

Als Absorptionsmittel hat sich mennigehaltiges Bleisuperoxyd in allen Fällen bewährt. Das Präparat muß karbonatfrei und auch frei von Spuren organischer Stoffe, wie Staub, Papierfäserchen u. dgl. sein, weil es sonst beim Erhitzen Kohlensäure abspaltet.

Soll es auch in noch zu beschreibender Weise für die Bestimmung von Schwefel und Halogen dienen, so darf es auch keine Schwefelsäure und kein Chlor enthalten.

Umgekehrt wird Kohlensäure bei den in Betracht kommenden Temperaturen während der Verbrennung nicht zurückgehalten. Auch Bleisuperoxyd allein hält zwar die Oxyde des Stickstoffs als salpetersaures Blei rasch und vollständig zurück, dieses wird jedoch durch den meist in genügender Menge vorhandenen, bei vielen Stoffen während des ganzen Verlaufs der Verbrennung auftretenden Wasserdampf teilweise wieder zerlegt in basisches Nitrat und freie Salpetersäure[1]), die jedoch

[1]) M. Dennstedt und F. Haßler, Chem. Zeitung 1909, 133.

von reinem Bleisuperoxyd nicht festgehalten wird. Sie gelangt daher in die Absorptionsgefäße, was namentlich bei wasserstoff- und stickstoffreichen Stoffen, z. B. Harnstoff, vorkommt. Zur Vermeidung dieses Fehlers dient der Zusatz von Mennige, wodurch von vornherein basisches Nitrat gebildet und etwa frei gewordene Salpetersäure alsbald wieder in basisches Nitrat verwandelt wird. Am besten wird rein befundenes Bleisuperoxyd durch starkes Erhitzen im Verbrennungsrohr in Mennige verwandelt und diese zu gleichen Teilen dem für die Verbrennung bestimmten Bleisuperoxyde beigemischt.

Vollkommen reines, d. h. auch von organischen Stoffen völlig freies Bleisuperoxyd ist im Handel kaum zu haben. Übersteigt bei der Prüfung die bei starkem Erhitzen daraus entwickelte Kohlensäure 10 mg auf 10 g Bleisuperoxyd, so kann man das Präparat noch bei der Analyse benutzen; denn aus den 5 g, die in Mennige verwandelt werden, entweicht die Kohlensäure vollständig, von den übrigbleibenden 5 mg wird schon beim Trocknen bei 250—300° noch die Hälfte abgegeben und von dem Reste 2,5 mg, sitzt der größte Teil so fest, daß er erst bei 400—450° frei wird. Das sind aber Temperaturen, die man bei der Verbrennung vermeiden kann.

Trotzdem ist bei der Analyse absolut reines, also nicht nur schwefel- und halogenfreies, sondern auch organische Stoffe selbst in Spuren nicht enthaltendes Bleisuperoxyd vorzuziehen.

Man stellt es sich am besten selbst her.

Herstellung reinen Bleisuperoxyds.

Eine etwa halbgesättigte, mit Salpetersäure angesäuerte Bleinitratlösung wird elektrolysiert. Als Anode dient ein starkes Platinblech, als Kathode Blech oder Draht. Auf der Anode scheidet sich das Bleisuperoxyd

in schweren, kristallinischen Krusten ab. An der Kathode tritt anfangs Abscheidung von Blei auf, das sich aber später von selbst wieder auflöst. Die Bleisuperoxydkrusten springen beim Biegen des Platinblechs leicht ab. Sie werden grob zerkleinert, im Rundkolben öfter mit verdünnter Salpetersäure, dann mit Wasser ausgekocht. Man läßt noch einige Zeit unter der Flüssigkeit stehen, gießt sie dann ab und trocknet das zurückbleibende Bleisuperoxyd bei mäßigem Erwärmen unter Auspumpen der Luft. Man zerkleinert dann die groben Stücke in einer Kugelmühle, die keine Gummiverschlüsse oder dgl. haben darf, gibt das Pulver durch ein Metallsieb von etwa 144 Maschen auf den Quadratzentimeter, dann wieder in den Rundkolben, wo es nochmals mit Salpetersäure und Wasser behandelt und wieder bei Luftverdünnung unter schwachem Erwärmen und dann im Metallbade bei etwa 350° getrocknet wird.

Bei der Herstellung ist jede Berührung mit organischen Stoffen ängstlich zu vermeiden, auch Filtrieren. Es darf auch nicht im Trockenschrank und überhaupt nicht an der Luft getrocknet werden, da hierbei immer schweflige Säure aufgenommen, und das Bleisuperoxyd für die Schwefelbestimmung unbrauchbar wird. Bei 350° entweicht auch zum größten Teile das sehr fest gebundene Hydratwasser, von dem jedoch ein kleiner Rest erst bei der Überführung in Mennige abgespalten wird. Das ist für die Verbrennung ohne Belang, da die Temperatur dabei so hoch nicht getrieben zu werden braucht.

Über die Prüfung des Bleisuperoxyds auf Reinheit s. S. 90.

Bei der Absorption der Oxyde des Stickstoffs im Verbrennungsrohre muß dafür gesorgt werden, daß diese Gase mit dem nur in verhältnismäßig dünner Schicht

liegenden Bleisuperoxyd auch wirklich in Berührung kommen. Das wird durch möglichst hohe Temperatur und damit verbundene lebhafte Bewegung der Gasmolekeln erreicht. Man erwärmt bis etwas unter die Temperatur, bei der das Bleisuperoxyd merklich Sauerstoff abzugeben beginnt, also etwa 320°. Durch ein in das Rohr eingelegtes Thermometer wird die dazu nötige Höhe der kleinen Flämmchen des Flammenrohrs und deren Entfernung von der Eisenschiene, worauf das Verbrennungsrohr ruht, ein für allemal festgelegt.

Das Bleisuperoxyd wird in das Rohr eingeführt in 14 cm langen Porzellanschiffchen mit Henkel, deren Rundung sich möglichst der des Verbrennungsrohrs anschmiegt. Sie lassen sich mit einem vorn zu einem Häkchen umgebogenen Kupferdrahte leicht einführen und wieder herausholen, ohne daß von dem Inhalt etwas verschüttet wird.

Man verteilt die für die Absorption nötige Menge am besten auf zwei solcher Schiffchen. Ist gleichzeitig wie bei halogenhaltigen Stoffen auch das Einbringen von Silber für die Absorption nötig, so nimmt man, um Platz zu sparen, für das Bleisuperoxyd ein großes, 14 cm langes, und ein kleines, 8 cm langes, gewöhnliches Porzellanschiffchen, auf die die gleiche Menge Bleisuperoxyd verteilt wird. Mindestens das Bleisuperoxyd desjenigen Schiffchens, das dem Platinstern am nächsten gestanden hat, ist nach jeder Verbrennung zu erneuern. Man bleibe mit dem Schiffchen mindestens 5 cm von dem Platinstern ab und sorge dafür, auch wenn das Bleisuperoxyd nicht für eine quantitative Bestimmung gebraucht wird, daß nichts davon aus dem Schiffchen fällt und so etwa mit dem glühenden Platin in Berührung kommt, weil dieses dadurch unheilbar vergiftet und für die Verbrennung untauglich wird, s. a. S. 24.

Falls ein Platinstern mit anderen Stoffen, z. B. Arsen, Zinn und dgl. vergiftet wird, dann kann man ihn manchmal durch Auskochen mit Salzsäure wieder beleben. Blei läßt sich höchstens durch Kochen mit Königswasser manchmal entfernen, dabei wird natürlich der Stern stark angegriffen. Immerhin kann durch die so erzeugte rauhe Oberfläche die katalytische Wirkung des Platins allgemein erhöht werden.

Diese schädlichen Vergiftungen sind jedoch bei einiger Vorsicht zu vermeiden, vorausgesetzt, daß es sich nicht um Stoffe handelt, die bei den angewandten Temperaturen sehr leicht flüchtig sind.

Die doppelte Sauerstoffzuführung.

Wesentlich sicherer, als mit dem eben beschriebenen Verfahren kann wenigstens der noch Ungeübte mit der doppelten Sauerstoffzuführung verbrennen, auf jeden Fall kann mit ihr die Schnelligkeit der Analyse ohne Gefahr sehr viel weiter getrieben werden, sofern man nur das Verfahren sicher beherrscht.

Die Einrichtung für die doppelte Zuleitung ist in

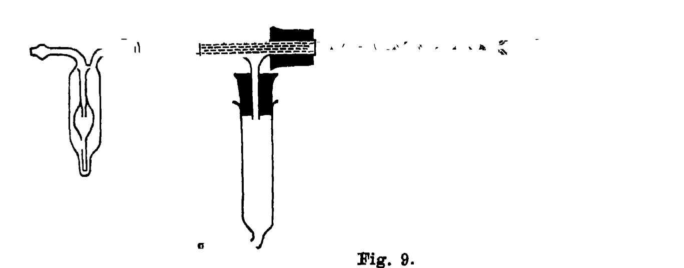


Fig. 9.

Fig. 9 schematisch, und in Fig. 10 zusammen mit dem ganzen übrigen Apparate dargestellt.

Das etwa 17—18 cm lange, vorn offene Einsatzrohr aus schwer schmelzbarem Glase setzt sich hinten zu

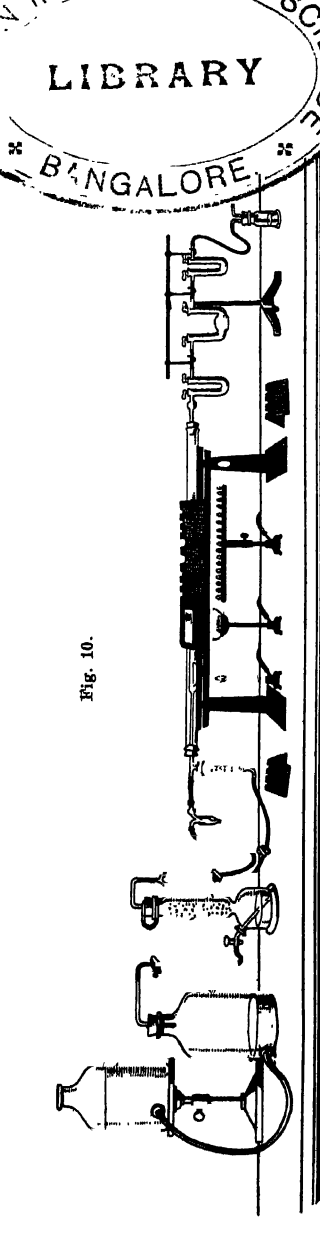


Fig. 10.

einem etwa 23—25 cm langen Kapillarrohre fort. Über den hinteren Teil dieses Kapillarrohrs ist ein etwas weiteres T-Rohr geschoben, das auf der einen Seite den Gummistopfen für das Verbrennungsrohr trägt, auf der andern durch ein Stück guten Gummischlauchs auf dem etwa 1—2 cm weit hindurchgeschobenen Kapillarrohre festgehalten wird. Der Schlauch reicht über das Kapillarrohr hinaus, so daß sich der kleine,

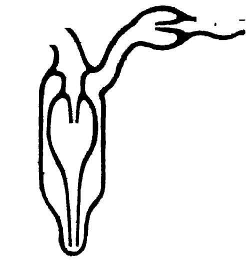


Fig. 11.

nur mit einigen Tropfen Schwefelsäure beschickte Blasenzähler unmittelbar daran anschließen läßt.

Dieser Blasenzähler, Fig. 11, ist ganz aus Glas. Das in die Schwefelsäure eintauchende Ende des Zuleitungsrohrs hat eine sehr feine Spitze, so daß der Sauerstoff nur in ganz kleinen Blasen austritt. Das untere Ende des äußeren Rohrs ist verjüngt, so daß wenige

Tropfen Schwefelsäure zum Abschlusse des inneren Rohrs genügen. Das in die Schwefelsäure eintauchende Rohr ist oben zu einer Kugel erweitert, groß genug, um nötigenfalls die ganze Schwefelsäure aufzunehmen. Die äußere Wandung dieser Kugel muß auf allen Seiten mindestens 1 mm von der inneren Wand des äußeren Glasrohrs entfernt bleiben, weil sonst in den Zwischenraum etwa durch Neigen des Apparats oder sonstwie gelangte Schwefelsäure nicht wieder zurückfließt, sondern in dem engen Zwischenraume haften bleibt. Läßt man in solchem Falle einen lebhaften Gasstrom durch den Apparat gehen, so schäumt diese Flüssigkeit auf und wird in Blasen bis in die Kapillare getrieben.

Das Füllen des kleinen Apparats mit sehr wenig Schwefelsäure geschieht nicht durch Ansaugen mit dem Munde, sondern mit einer kleinen, entsprechend fein ausgezogenen Pipette, deren kapillare Spitze möglichst weit in den Schenkel des etwas schräg gehaltenen Apparats gesteckt wird, der sich im Innern zur Kugel erweitert. Nach beendetem Einfüllen ist dieser Schenkel mit zusammengerolltem Fließpapier erst feucht, dann trocken auszuwischen.

In der inneren Kugel des Blasenzählers ist eine Spitze eingeschmolzen, die selbst bei schiefer Lage oder bei Minderdruck im hinteren, zum Trockenturme führenden Schlauche, wie er bei Nichtgebrauch des Apparats wohl eintreten kann, das Zurücktreten der Schwefelsäure in diesen, aus gleich erkennbaren Gründeu ziemlich lang gewählten Gummischlauch erschwert.

Das aus dem Blasenzähler austretende Knierohr ist ebenfalls zu einer kleinen Kugel mit eingesetzter Spitze aufgeblasen; hierdurch soll erreicht werden, daß selbst bei dem zum Schluß verstärkten Gasstrom auch keine Spur von Schwefelsäure in das Kapillarrohr gelangen kann.

Das nach unten gerichtete Ansatzstück des über die Kapillare geschobenen T-Rohrs ist durch einen Kautschukstopfen mit einem kleinen Chlorkalziumrohr verbunden, das in einem rechtwinklig seitwärts gebogenen, engeren Rohre endigt. Auch dieses Rohr ist durch einen langen Schlauch mit dem Trockenturme verbunden.

Um zu verhindern, daß der Blasenzähler durch sein Gewicht schief nach unten gezogen wird, befestigt man an dem Chlorkalziumrohre eine kleine federnde Messingklemme, die einen am Ende zu einer Schleife umgebogenen Draht trägt; auf dieser Schleife ruht die Spitze des Blasenzählers. Oder man bringt zwischen Chlorkalziumrohr und Blasenzähler einen dünnen Messingdraht an, der beiderseits mit federnden, halboffenen Klemmen versehen ist, die beide verschiebbar auf dem Blasenzähler und dem Chlorkalziumrohre aufsitzen.

Der Trockenturm trägt oben statt des gewöhnlichen Knierohrs ein Rohr, das sich gabelförmig in zwei Enden spaltet. Auf diese Enden werden die beiden etwa 50 cm langen Gummischläuche aufgeschoben. Der eine führt zum Blasenzähler und somit zum Innern des Einsatzrohrs, der andere zum Chlorkalziumrohr und somit außerhalb des Einsatzrohrs unmittelbar in das Verbrennungsrohr. Jeder dieser Schläuche ist mit einem guten Schraubenquetschhahn mit feinem Gewinde versehen, so daß man sowohl den inneren Sauerstoffstrom, den „Vergasungstrom“, als auch den äußeren, „den Verbrennungstrom“ fein einstellen und regeln kann.

Soll der Zuleitungsapparat bei Nichtgebrauch beiseite gestellt werden, so schiebt man zum Schutze über das herausgenommene Einsatzrohr ein hinten geschlossenes, etwas weiteres Glasrohr, z. B. ein Stück altes Verbrennungsrohr, das dann auf den Stopfen aufgesetzt wird. Der am Blasenzähler befindliche lange Schlauch wird vom Gabelrohr ab-

genommen und auf das kleine Chlorkalziumrohr gezogen, dessen langer Schlauch wieder mit dem zweiten, jetzt freien Ende des Gabelrohrs am Trockenturm verbunden wird; es ist dann alles vor Staub und Feuchtigkeit geschützt. Es haben sich aber auch, ebenso wie zum luftdichten Abschluß des beiseite gestellten Trockenturms, falls er nicht auch oben mit Glashahn versehen sein sollte, kleine Gummikappen, d. h. einseitig geschlossene Endchen Gummischlauch bewährt.

Man ersieht leicht aus der Abbildung des zusammengesetzten Apparats, Fig. 10, S. 71, daß bei der Verbrennung der durch den Blasenzähler gehende innere Sauerstoffstrom durch das Einsatzrohr streicht und daher die Dämpfe der erwärmten Substanz mitführt, während der durch das kleine Chlorkalziumrohr eintretende Sauerstoff außerhalb des Einsatzrohrs vorbeiströmt und sich erst am Ende des unmittelbar bis an den Platinstern geschobenen Einsatzrohrs mit dem inneren Sauerstoffstrome vereinigt.

Das Verfahren mit der doppelten Sauerstoffzuführung ist für alle Substanzen, seien sie leicht oder schwer flüchtig, mögen sie sich unter Abscheidung von Kohle zersetzen oder nicht, so ziemlich dasselbe und im allgemeinen übereinstimmend mit dem bei der einfachen Sauerstoffzufuhr beschriebenen.

Nachdem man das Rohr mit den etwa nötigen Bleisuperoxydschiffchen getrocknet hat, wobei man einen langsamen Sauerstoffstrom innen und außen durch das Rohr streichen läßt, fügt man die Absorptionsapparate an und stellt in bekannter Weise dichten Schluß fest. Man entzündet die Verbrennungsflamme und das Flammenrohr zum Erhitzen der vorderen Hälfte des Verbrennungrohrs, das Flammenrohr bis auf die vorher mit Thermometer festzustellenden Höhe der einzelnen Flämmchen, so daß dieser Teil des Rohrs etwa 320° warm wird, natürlich

wird dabei allmählich angewärmt. Man setzt über den Platinstern das halbe Dach so weit nach vorn, daß gerade der das Einsatzrohr berührende Rand in helle Glut gerät. An das halbe Dach schließt sich nach vorn ein ganzes, aber so weit zurück, daß der vorderste Teil des Verbrennungrohrs zunächst noch kalt bleibt. Sobald das Platin zu glühen anfängt — bei sehr flüchtigen Stoffen darf das Einsatzrohr nicht zu heiß werden, man muß es also anfangs von dem glühenden Platinstern entsprechend fernhalten oder die Verbrennungsflamme erst nach Einbringen der Substanz entzünden — lockert man den hinteren Stopfen, zieht mit der einen Hand Kapillare mit Einsatzrohr samt Blasenzähler und Chlorkalziumrohr ganz heraus, entnimmt mit der andern Hand dem schon vorher geöffneten Wägegläschen das Schiffchen oder das Glaskügelchen mit der Substanz und läßt es bis an das Ende des etwas schräg gehaltenen Einsatzrohrs rutschen, gibt den Glasstab hinzu und setzt die Kapillare mit Einsatzrohr wieder in das Verbrennungsrohr ein.

Man trägt Sorge, daß der hintere Gummistopfen wieder gut und fest in das Rohr eingesetzt wird. Das Einsatzrohr muß mindestens den Platinstern berühren, noch besser ist, wenn dieser etwa mit einem Drittel seiner Länge in das innere Rohr hineinragt, wie das auch bei dem einfachen Einsatzrohr geschieht. Der wie schon beschrieben eingeschnittene und gebogene Platinstern wird ausgeglüht im Exsikkator aufbewahrt, unmittelbar vor dem Einschieben etwas in das Einsatzrohr eingesetzt und mit diesem zusammen in das Rohr eingeführt. Um dann ein Anschmelzen des hoch zu erhitzenden Einsatzrohrs an das Verbrennungsrohr auf jeden Fall zu verhindern, umwickelt man das vordere Ende mit einem Platindraht, dessen zusammengebogene Enden man nach vorn richtet.

Die beiden Sauerstoffströme waren schon vorher richtig eingestellt, d. h. der innere „Vergasungstrom“ so, daß man die kleinen Gasblasen im Blasenzähler noch bequem zählen kann, etwa 2—6 ccm Sauerstoff in der Minute. An dieser Einstellung wird während des ersten Teils der Verbrennung nichts geändert.

Der äußere Sauerstoffstrom oder „Verbrennungstrom“ wird so eingestellt, daß sich die Blasen in der Schwefelsäure des Trockenturms und in der Palladiumlösung ebenfalls noch gut zählen lassen, etwa 40—80 ccm Sauerstoff in der Minute; je nach Bedürfnis kann und muß dieser Strom, wie früher schon beschrieben wurde, s. S. 64, noch mehr verstärkt werden.

In der Nähe des hinteren Stopfens wird eine kleine Flamme entzündet, die hier verhindern soll, daß Substanz in das Kapillarrohr zurückdestilliert. Man wird daher je nach deren Flüchtigkeit die Flamme größer oder niedriger halten und mehr oder weniger nahe an das Schiffchen herangehen. Manchmal bei sehr flüchtigen Stoffen ist die Strecke zwischen Schiffchen und hinterer Stütze zu kurz, um mit der Vergasungflamme weit genug zurückbleiben zu können. Da hier die Erwärmung ganz schwach sein kann, so daß der hintere Stopfen nicht gefährdet ist, so schiebt man das Verbrennungsrohr so weit wie möglich nach vorwärts und setzt in die Nähe des Stopfens die ganz niedrig gehaltene Flamme. Der vordere Teil des Rohrs ragt dann allerdings weit über die vordere Stütze hinaus, das macht aber nichts, denn dieser Teil des Rohrs soll ja zunächst sowieso kalt bleiben, schlimmstenfalls kann man aber durch die ovale Öffnung in der vorderen Stütze mit dem Flammenrohr folgen. Im späteren Verlaufe der Verbrennung wird das Rohr natürlich wieder zurückgenommen; die Verbrennungflamme muß bei allen diesen Bewegungen natürlich

dem Platinsterne folgen, so daß er immer in heller Glut bleibt.

Im übrigen verfährt man bei der Verbrennung wie im einfachen Sauerstoffstrom mit hinten geschlossenem Einsatzrohr, d. h. man erhitzt und verbrennt von vorne nach hinten, nachdem man die Vergasungflamme so hoch geschraubt und so weit dem Schiffchen genähert hat, daß vom hintersten Teile des Schiffchens aus eben eine ganz schwache Vergasung oder Zersetzung der Substanz einsetzt. Dann geht man, erst mit dem halben Dache, dann mit der Verbrennungsflamme nach und nach so weit zurück, daß die Vergasung und Verbrennung den vorgeschriebenen Verlauf nimmt. Dieser wird wieder beobachtet und beurteilt an der Verdichtung von Wasser in der Nähe des vorderen Stopfens, am Aufglühen des Kontaktsterns oder des den Glasstab umwindenden Platindrahts und an der Verflüchtigung und Bräunung der Substanz. Ist in dieser nur wenig Wasserstoff enthalten oder hält man den vorderen Teil des Rohrs zu warm, so wird kein Wasser verdichtet und dieses Merkmal fällt dann weg. Man kann sich aber manchmal damit helfen, daß man unmittelbar neben dem Stopfen das Rohr ganz kurze Zeit mit dem kalten Finger berührt; es zeigt sich dann schnell vorübergehend ein Anflug von Feuchtigkeit.

Bei sehr flüchtigen Stoffen stellt man den inneren Sauerstoffstrom auf sehr langsam ein, bei schwer flüchtigen kann er entsprechend verstärkt werden. Will man diese Operation einmal ausnahmsweise während der Verbrennung vornehmen, so ist äußerste Vorsicht am Platze. Für gewöhnlich soll an dem inneren Strome bis zur völligen Verkohlung oder Verflüchtigung der Substanz nichts geändert werden. Am besten nimmt man, wenn eine Verstärkung durchaus unvermeidlich ist, Vergasungs- und Verbrennungsflamme nebst Dach etwas

zurück und läßt vorübergehend etwas abkühlen und verstärkt den Strom erst dann nur ganz allmählich.

Nur bei sehr schwer flüchtigen Stoffen kann es nützlich sein, das Schiffchen nicht ganz bis ans Ende des Einsatzrohrs zu schieben, man muß dann aber den freiwerdenden Raum zwischen Schiffchen und Kapillare mit porösen Quarzstückchen ausfüllen. Noch einfacher ist, wenn eine stärkere Erhitzung des Schiffchens nötig wird, und man mit der Verbrennungsflamme nicht weiter zurückgehen kann, weil sonst der Platinstern nicht mehr genügend erhitzt wurde, noch einen Brenner zu Hilfe nehmen, auch mit diesem muß man jedoch äußerst vorsichtig verfahren und sich nur ganz allmählich der Substanz nähern.

Auch bei der doppelten Sauerstoffzuführung erscheint unter Umständen am Rande des Einsatzrohrs ein Flämmchen. Es ist immer gut, das als Warnungsignal aufzufassen und sobald es eintritt, sofort mit der Vergasungsflamme, dann mit der Verbrennungsflamme nebst Dach etwas zurückzugehen und den äußeren Sauerstoffstrom zu verstärken, bis das Flämmchen wieder verschwunden ist und nur noch starkes Aufglühen des Platinsterns beobachtet wird. Dieser Zustand ist der günstigste und auf ihn sucht man bei der Verbrennung hinzuwirken. Bei den Stoffen, wie Zucker, Eiweiß, Weinsäure und ähnl., bei denen das Aufglühen des Sterns überhaupt ausbleibt, hat man dafür an der deutlich sichtbaren Zersetzung einen ebenso guten Maßstab. Namentlich diese Stoffe, aber auch sehr hochsiedende, von hohem Molekulargewichte, zersetzen sich unter Abscheidung von Kohle; es ist dann nicht nötig, mit dem Weiterschreiten des Brenners zu warten, bis auch die Kohle völlig verbrannt ist, sondern man kann diese vorläufig unbeachtet lassen und erst einmal die ganze Substanz durch Erhitzen verkohlen, und die Kohle erst zum

Schluß unter Verstärkung des inneren Sauerstoffstroms verbrennen. Man sei jedoch vorsichtig und halte sehr schwarze, scheinbar ganz verkohlte, aber noch teerhaltige Zersetzungsprodukte nicht etwa für Kohle, es kann sonst vorkommen, daß dann bei unvorsichtigem Erhitzen plötzlich noch einmal viel Dämpfe entstehen, die wegen ihres hohen Kohlenstoffgehalts besonders gefährlich sind.

Bei sehr flüchtigen Stoffen, auch bei solchen von hoher Dampfspannung, z. B. Naphthalin, darf man die Vergasungsflamme niemals ganz wegnehmen, weil sonst die Gefahr entsteht, daß in das Kapillarrohr Substanz zurückdestilliert oder sublimiert. Bei solchen Stoffen ist Vorsicht am Platze; man kommt am leichtesten und ungefährdet ans Ziel, wenn man mit beiden Flammen weit vom Schiffchen entfernt bleibt, so daß der mittlere Teil nur ganz schwach erwärmt wird, man fühlt mit dem Finger und überläßt nun den Apparat einfach sich selbst, höchstens kontrolliert man von Zeit zu Zeit den Sauerstoffstrom. Ich stehe durchaus auf dem Standpunkte, lieber einige Minuten zu opfern — es ist gleichgültig, ob eine Verbrennung in 40 oder 60 Minuten beendet ist — als sich der Gefahr auszusetzen, daß unverbrannte Dämpfe über den Platinstern streichen und dadurch eine Analyse ganz verloren geht, der Zeitverlust ist dann sehr viel größer. Wer die Methode erst beherrscht, ist an solche Rücksichten weniger gebunden. Im übrigen ist es auch vorzuziehen, daß der Chemiker nicht bei der Verbrennung festgenagelt stehe, sondern daneben auch noch andere Arbeiten vornehme; das ist aber nur dann möglich, wenn man die Geschwindigkeit nicht übertreibt. Man kann trotzdem, wenn man nur über die genügende Zahl Absorptionsapparate verfügt, drei bis vier Verbrennungen am Tage spielend ausführen, noch mehr, wenn man mehrere Gestelle besitzt.

Zum Schluß wird ebenfalls auf den Vergasungbrenner der Spalt aufgesetzt, das Rohr in seiner ganzen Länge mit Dächern überdeckt und der mittlere Teil vom Platinstern bis zum Kapillaransatz durchgeglüht. Nach wenigen Minuten ist gewöhnlich die abgeschiedene Kohle verbrannt und damit die Verbrennung beendet.

Man mäßigt allmählich die Flammen, so daß sich das Rohr langsam abkühlt, spannt die Absorptionsapparate ab und das Rohr ist für eine neue Verbrennung bereit, wenn nötig nach Ersatz der verbrauchten Absorptionsschiffchen.

Die doppelte Sauerstoffzuführung hat sich noch in folgender Weise vereinfachen, verbessern und auf einen kleineren Raum zusammendrängen lassen, wie das aus der Abbildung, Fig. 12, hervorgeht.

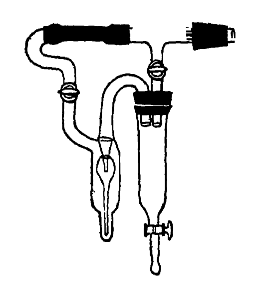


Fig. 12.

Der Blasenzähler ist nahe an das Chlorkalziumrohr gerückt, so daß das Gewicht beider auf das Verbrennungsrohr mit kurzem Hebelarme wirkt; dadurch ist das Verbrennungsrohr in der Mitte, wo es beim Erhitzen erweicht, weniger dem Verbiegen ausgesetzt. Außerdem wird auch der durch den Blasenzähler eintretende Sauerstoff noch einmal kurz vor seinem Eintritte durch Chlorkalzium getrocknet. Der zum Blasenzähler führende lange Schlauch ist vermieden und damit die Gefahr,

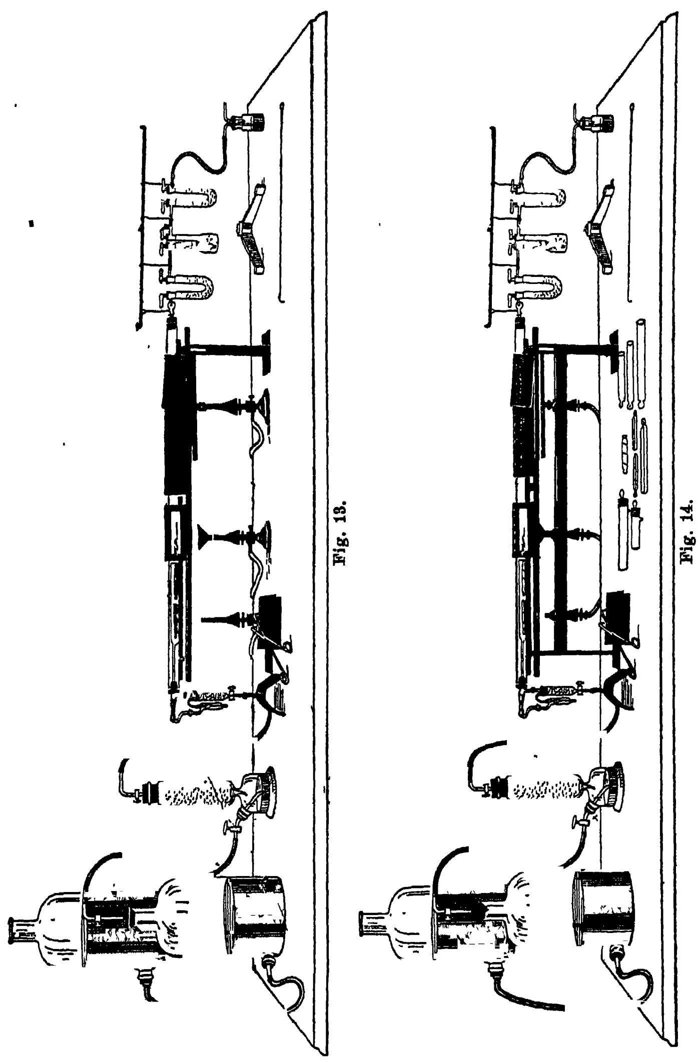


Fig. 13.

Fig. 14.

Feuchtigkeit in den bereits getrockneten Sauerstoff zu bringen. Die wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure im Blasenzähler können nur eine beschränkte,

kurze Zeit den Gasstrom sicher trocknen, eine Erneuerung dieser Schwefelsäure ist aber immer unbequem.

An Stelle der Quetschhähne sind ausschließlich Glashähne getreten. Die feinste Regelung des Sauerstoffstroms wird dadurch ermöglicht, daß man, wie schon auf S. 52, erwähnt, das Loch der Küken an den Glashähnen mit einer scharfen Kantenfeile in der Drehrichtung, nach beiden Seiten spitz zulaufend, einfeilt, so daß man beim Öffnen dem Gase den Weg nur ganz allmählich freigibt.

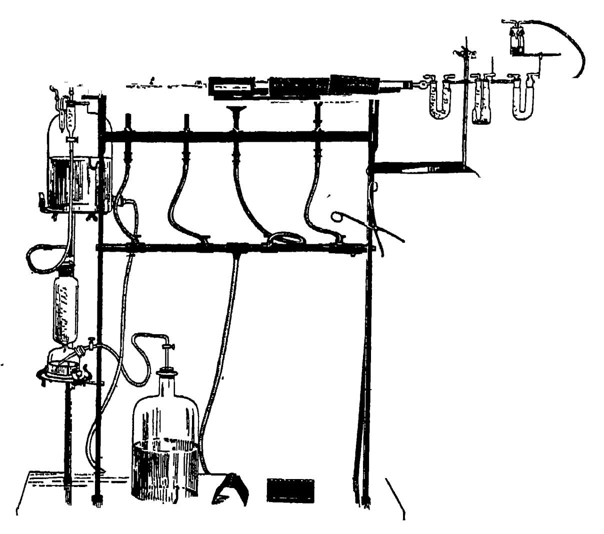


Fig. 15.

Das kleine Chlorkalziumrohr, das man, ohne den Apparat unhandlicher zu machen, nicht gut vergrößern kann, nimmt nur eine verhältnismäßig geringe Menge Chlorkalzium auf. Obwohl nur gut getrockneter Sauerstoff hindurchgeleitet wird, so kann doch durch den langen, ihm ansitzenden Gummischlauch Feuchtigkeit zugeführt werden. Man trockne daher von Zeit zu

Zeit das Chlorkalzium, indem man es in einem weiten Reagenzglase mit der freien Flamme vorsichtig erhitzt und fülle es erst wieder ein, wenn es dabei keinen Wasserdampf mehr abgibt. Dieses Trocknen muß immer geschehen, sobald man bei seinen Analysen stetig zu viel Wasser, gewöhnlich etwa $^1/_2{}^0/_0$, findet; meist liegt der Grund dafür an dieser Stelle.

Der ganze Verbrennungsapparat in seinem einfachsten Aufbau mit den beweglichen Stützen ist in Fig. 13, mit dem auf den Tisch zu stellenden festen Gestell, in Fig. 14 S. 81, auf dem tragbaren Universalstativ, in Fig. 15 S. 82 abgebildet.

Die Verbrennung verpuffender und explosiver Stoffe.

Stoffe, die sich beim Erhitzen mit einiger Lebhaftigkeit oder gar unter Verpuffung zersetzen, machen bei der Verbrennung nach den alten Methoden oft nicht geringe Schwierigkeit.

Beim Erhitzen im Sauerstoffstrome läßt sich die Zersetzung dieser Substanzen mit jeder beliebigen Langsamkeit vollziehn, wenn man ihnen ein träges, bei hohen Temperaturen nicht veränderliches Material beimischt. Als solches eignet sich am besten gepulverter reiner Quarz, der wie auf S. 61 beschrieben, durch Erhitzen auf helle Rotglut und Abschrecken in kaltem Wasser mürbe und porös gemacht und durch Ausziehen mit Salzsäure gereinigt worden ist. Steht dieser nicht zur Verfügung, so genügt auch grober, ebenfalls durch Auskochen mit konzentrierter Salzsäure gereinigter und ausgeglühter Quarzsand oder auch ebenso behandelte Kieselgur.

Zur Ausführung der Verbrennung benutzt man ausschließlich die doppelte Sauerstoffzuführung. Man

füllt in das aus dem wie sonst vorbereiteten Verbrennungsrohr herausgezogene Einsatzrohr zunächst etwa 1 cm hoch grobes Quarzpulver von Stecknadelkopf- bis Erbsengröße, darüber mindestens 6 cm des ausgeglühten feinen Quarzpulvers und läßt darauf aus einem im Exsikkator aufbewahrten, erst leer, dann mit der Substanz gewogenen engen, etwa 10 cm langen Glasrohre die annähernd richtige Menge, 0,2—0,3 g, Substanz auf den Quarz auffallen, indem man das bis nahe dem Quarzpulver in das Einsatzrohr eingeführte Wägerohr unter schwachem Klopfen hin und her dreht. Man zieht das Rohr vorsichtig zurück, so daß an ihm außen nichts haften bleibt, legt es vorläufig in den Exsikkator, um es später zurückzuwägen. Auf die ausgeschüttete Substanz läßt man etwa 3 cm hoch Quarzpulver fallen und mischt nach Mitscherlich mit einem starken, vorn zugespitzten und zu einer Spiralwindung korkzieherartig gebogenen Kupferdraht, indem man diesen Draht gleichzeitig dreht und vorsichtig hin und her schiebt. Je explosiver der Stoff ist, desto inniger muß er mit dem inerten Material gemischt werden und zwar so, daß die Mischung dem Auge durchaus gleichmäßig erscheint. Man zieht den Draht danach bis eben über die Oberfläche des Quarzpulvers und läßt nun in kleinen Mengen, indem man jedesmal den Draht dreht und dann bis zur Oberfläche herauszieht, neues Quarzpulver nachfließen. Auf diese Weise wird der Draht von etwa anhaftender Substanz befreit. Schließlich füllt man das Einsatzrohr bis etwa 3 cm vom Rande, klopft vorsichtig eine Gasse, legt den Platinstern in den freien Raum und führt damit das Einsatzrohr in das Verbrennungsrohr.

Die Verbrennung selbst wird wie gewöhnlich vorgenommen. Der Beginn kennzeichnet sich meist durch Schwärzung des weißen Quarzpulvers. Ist die, bei gutem

Mischen immer gefahrlose Zersetzung vollendet, d. h. entweichen keine verbrennbaren Gase mehr, so wird schließlich unter Verstärkung des inneren und unter Mäßigung des äußeren Sauerstoffstroms das Einsatzrohr von vorn nach hinten durchgeglüht, bis der meist durch abgeschiedene Kohle schwarz gewordene Quarz wieder reinweiß erscheint.

Da, allerdings nur bei nicht genügendem Mischen, kleine Verpuffungen nicht ausgeschlossen sind, so stellt man der Vorsicht halber, was man übrigens auch immer tun kann, unmittelbar vor den Platinstern ein leeres kurzes Porzellanschiffchen und davor erst die Bleisuperoxydschiffchen. Dies verhindert, daß etwa aus einem Schiffchen fallendes Bleisuperoxyd mit dem Platinstern in Berührung kommt und ihn vergiftet, s. S. 24.

Auf die geschilderte Weise lassen sich auch wirkliche Sprengstoffe wie Schießbaumwolle usw. gefahrlos verbrennen, vorausgesetzt, daß sie sich so fein zerreiben oder zerschneiden lassen, daß sie sich auf eine Strecke von etwa 10 cm in dem inneren Einsatzrohr gleichmäßig verteilen lassen.

Sprengstoffe, bei denen Zersetzungs- und Explosionstemperatur nicht nahe zusammenfallen, wie z. B. Nitroglyzerin, können, ohne sie mit Quarz zu mischen, in dreiteiligen Schiffchen verbrannt werden. Nitroglyzerin z. B. spaltet zunächst beim Erwärmen gewaltige Mengen von Stickoxyden ab, so daß das ganze Rohr rotbraun gefärbt erscheint. Treffen die roten Dämpfe auf das angemessen erwärmte Bleisuperoxyd in den Schiffchen, so werden sie so energisch absorbiert, daß die braune Färbung hier wie mit einem Messer scharf abgeschnitten ist; die Verbrennung des Nitroglyzerins eignet sich besonders als Vorlesungsversuch, um die Methode vorzuführen und die außerordentliche Absorptionsfähigkeit des Bleisuperoxyds für nitrose Dämpfe zu zeigen.

Die Bestimmung der Asche.

Enthält ein organischer Stoff unverbrennliche, also Mineralbestandteile, so bleiben sie nach der Verbrennung im Schiffchen zurück. Es kann daher ihre Menge einfach durch Wägen des Schiffchens bestimmt und ihre Natur durch Analyse festgelegt werden, vorausgesetzt natürlich, daß sie bei der in Betracht kommenden Temperatur nicht flüchtig sind. Es ist dabei gleichgültig, ob die Mineralbestandteile zur Zusammensetzung der verbrannten chemischen Verbindung gehören oder ob sie nur Verunreinigungen darstellen. Oft findet man in Stoffen, die für rein gehalten wurden, nicht unbeträchtliche Mengen Asche und erspart sich auf diese Weise Fehlschlüsse, Mühe und Arbeit.

Bei der Bestimmung der Asche ist zu berücksichtigen, daß manche Bestandteile durch Sauerstoffaufnahme, also durch Oxydation, z. B. Eisen, ein höheres Gewicht vortäuschen können. Andere wieder, wie die Alkalien und die alkalischen Erden halten Kohlensäure zurück, die dann nach den Methoden der quantitativen Analyse, z. B. durch Überführung in die Chloride und die dabei eintretende Gewichtsänderung, noch besonders bestimmt werden muß.

Im übrigen hat man zur Bestimmung der Aschenmenge nur das Schiffchen in seinem „Schweinchen“ zurückzuwägen; Gewichtzunahme gleich Asche. Ist der Rückstand hygroskopisch, so muß er schnell in das Wägegläschen oder den Exsikkator gebracht werden, damit er keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen kann.

Manche Mineralbestandteile, z. B. Alkalisalze, bilden schmelzbare Aschen. Die Schmelze hält dann Kohlenstoff zurück, der der Einwirkung des Sauerstoffs auch beim stärksten Erhitzen entzogen bleibt. Man ver-

wendet für solche Stoffe am besten poröse Schiffchen, die unter Umständen die ganze geschmolzene Flüssigkeit aufsaugen, während der Kohlenstoff zurückbleibt, der sich dann ohne weiteres verbrennen läßt.

Das gelingt beispielsweise auch bei phosphorhaltigen Stoffen, wenn der Gehalt an Phosphor einige Prozente nicht übersteigt. Wird der Gehalt jedoch höher, so muß man ebenso wie bei vielen alkalihaltigen Stoffen, nach vollständiger Verkohlung die Verbrennung unterbrechen. Man nimmt das Schiffchen heraus, stellt es in eine flache Glasschale mit ebenem Boden und gießt in diese, nicht in das Schiffchen, stark verdünnte Salzsäure und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade. Die Flüssigkeit dringt von außen nach innen in das Schiffchen ein, laugt die löslichen Bestandteile, also auch die Phosphorsäure, vollständig aus, während die Kohle fest im Schiffchen liegen bleibt. Man gießt die Säure ab, wiederholt das Verfahren einige Male mit reinem Wasser, trocknet das herausgenommene Schiffchen bei 120°, schiebt es dann wieder in das bis dahin verschlossen gehaltene Verbrennungsrohr und setzt die Verbrennung fort.

Soll dabei auch gleichzeitig die Menge der Asche bestimmt werden, so ist das Schiffchen vor dem Auslaugen zu wägen, ebenso die Absorptionsapparate. Die Zunahme dieser bei der zweiten Verbrennung gibt die Menge des abgeschiedenen Kohlenstoffs, die natürlich von der erst gefundenen Aschenmenge abzuziehen ist.

Die Bestimmung des Schwefels und der Halogene.

In der Möglichkeit der gleichzeitigen Bestimmung des Schwefels und der Halogene neben Wasserstoff und Kohlenstoff, gleichgültig, ob die betreffende Substanz

stickstoffhaltig ist oder nicht, liegt ein großer Vorzug der Methode. Denn einmal wird an oft wertvollem Material gespart, und ferner werden diese Elemente mit den anderen in genau denselben Proben bestimmt, was namentlich für die technische Analyse nicht selten von Bedeutung ist, endlich sind alle sonst bekannten Methoden für die Bestimmung des Schwefels und der Halogene in organischen Stoffen nicht gleichmäßig gut für alle Substanzen brauchbar. Wenn man zudem in Betracht zieht, daß für sehr flüchtige Stoffe, und um solche handelt es sich sehr oft, ganz zuverlässige Verfahren überhaupt kaum existieren, so wird man die gleich zu schildernden Methoden selbst in solchen Fällen bevorzugen, wenn eine gleichzeitige Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nicht beabsichtigt ist, wenn es sich also nur um Bestimmung von Schwefel und Halogen allein handelt. In solchen Fällen kommt man auch mit einem kürzeren Verbrennungsrohre aus. Man wird daher in Laboratorien, wo solche Bestimmungen öfter vorkommen, für diesen Zweck einen besonderen Apparat herrichten. Es sei schon hier betont, daß man dann bei Schwefel als Absorptionsmittel Soda benutzt, so daß aus der schnell hergestellten Lösung nur die Schwefelsäure ausgefällt zu werden braucht.

Für die Bestimmung der Halogene sind überhaupt nur zwei Wägungen, nämlich der Silberschiffchen vor und nach der Absorption nötig.

Einfachere Methoden sind kaum denkbar.

a. Bestimmung des Schwefels.

Die gleichzeitige Bestimmung des Schwefels neben der des Wasserstoffs und Kohlenstoffs ändert an dem beschriebenen Verfahren nichts, auch wenn Stickstoff vorhanden ist, denn das in dem Schiffchen vorgelegte

Bleisuperoxyd hält unter gewissen Bedingungen die Oxyde des Schwefels ebenso sicher zurück, wie die Oxyde des Stickstoffs.

Bei der Verbrennung schwefelhaltiger Stoffe im Sauerstoffstrom mit Platin als Katalysator wird nicht nur Schwefeldioxyd, sondern auch Schwefeltrioxyd gebildet. Zwar werden beide gleichmäßig gut vom Bleisuperoxyd als Bleisulfat zurückgehalten, aber das schwerer flüchtige Schwefeltrioxyd verlangt eine höhere Temperatur, um genügend in Bewegung gesetzt zu werden und mit dem im Schiffchen liegenden Absorptionsmittel ausreichend in Berührung zu geraten. Außerdem entsteht bei der Verbrennung organischer Stoffe immer Wasser, das sich bei Temperaturen unter 320° mit dem Schwefeltrioxyd zu Schwefelsäure vereinigt, die einmal gebildet an den inneren Wänden des Verbrennungrohrs entlang kriecht und sich so der Absorption durch das Bleisuperoxyd entzieht. Es muß daher auch aus diesem Grunde der vordere Teil des Rohrs genügend hoch, nämlich auf mindestens 320° erhitzt werden, was, wie schon angegeben, in einfacher und sicherer Weise durch das auf S. 22 beschriebene horizontale Flammenrohr, mit seinen etwa zwanzig, fast blau brennenden Flämmchen erreicht wird. Die Höhe des verstellbaren Flammenrohrs und die Höhe der Flämmchen wird ein für allemal bestimmt, indem man ein Thermometer in dem Verbrennungsrohr auf ein eingeschobenes Schiffchen legt und bei aufgesetztem Dach auf die gewünschte Temperatur einstellt.

Es kommt hierbei natürlich auf einige Grade hin und her nicht an, da erst gegen 300° eine ganz unbedeutende Abspaltung von Sauerstoff aus dem Bleisuperoxyd beginnt, die erst deutlich bei 350° wird. Vollständige Umwandlung in Mennige tritt erst bei 450° ein. Übrigens wird das in dem dem Platinsterne zu-

gewandten Ende des Schiffchens liegende Bleisuperoxyd erheblich über 350° erhitzt und zwar ohne Schaden, weil hier sicher der gesamte zu Schwefeltrioxyd verbrannte Schwefel, vielleicht auch das Schwefeldioxyd durch die entstandene Mennige zurückgehalten wird, sicher findet man, wenigstens bei der Verbrennung nicht zu schwefelarmer Stoffe, diesen Teil des Bleisuperoxyds, meist einige Zentimeter weit, durch und durch in weißes Bleisulfat verwandelt.

Das vorzulegende Bleisuperoxyd darf weder Kohlensäure, also in Gestalt von Karbonaten, auch nicht die geringste Spur organischer Stoffe, noch Schwefelsäure, noch, wenn es auch zum Festhalten von Chlor und Brom dienen soll, Halogen enthalten.

Schwefelsäure-, Halogen- und karbonatfreies Bleisuperoxyd ist unter der Bezeichnung: „Bleisuperoxyd nach Dennstedt“ unschwer zu erhalten. Schwerer ist Bleisuperoxyd frei von organischen Stoffen zu bekommen.

Prüfung des Bleisuperoxyds.

Zur Prüfung auf organische Stoffe bringt man 10 g Bleisuperoxyd-mennigegemisch, s. S. 67, in einem großen Porzellanschiffchen in das vorbereitete Verbrennungsrohr, erwärmt mindestens eine Stunde auf etwa 320°, spannt dann das Chlorkalziumrohr und die Natronkalkapparate vor und erhitzt im Sauerstoffstrome mit dem entsprechend höher gestellten Flammenrohr bis das Bleisuperoxyd, an der Farbe erkennbar, nahezu vollständig in Mennige übergegangen ist. Die Zunahme der Natronkalkapparate darf 1,5 mg nicht übersteigen.

Um auf Karbonate zu prüfen, übergießt man einige Gramme Bleisuperoxyd mit verdünnter Salpetersäure; es darf keine, auch nicht durch die Lupe erkenn-

bare Gasentwicklung eintreten. Übrigens wird auch die als Karbonat vorhandene Kohlensäure beim Erhitzen zur Prüfung auf organische Stoffe gefunden.

Zur Prüfung auf Schwefelsäure werden 25 g Bleisuperoxyd mit 50 ccm 20%iger Sodalösung in einem Becherglase eine Stunde unter oft wiederholtem Umrühren und Zerdrücken mit einem Glasstabe erwärmt, filtriert und mit der gleichen Menge, 50 ccm, heißem Wasser nachgewaschen; in dem siedenden Filtrate darf nach dem Ansäuern mit Salzsäure Chlorbaryum nicht nur keine Trübung erzeugen, es darf auch nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und 24stündigem Stehen keine Spur eines Niederschlags auftreten.

Zur Prüfung auf Halogen werden ebenfalls 25 g Bleisuperoxyd in einem Becherglase mit 50 ccm 10%iger reiner, d. h. halogenfreier Natronlauge in gleicher Weise wie bei der Prüfung auf Schwefelsäure beschrieben, eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, danach mit heißem Wasser verdünnt und filtriert. Das Filtrat darf nach dem Ansäuern mit Salpetersäure höchstens eine Spur von Opaleszenz zeigen, die sich nach einstündigem Erhitzen und 24stündigem Stehen nicht zu einem sichtbaren Niederschlage vereinigen darf.

Bleisuperoxyd, das den angegebenen Bedingungen nicht entspricht, muß, wenn man es nicht vorzieht, sich das Bleisuperoxyd selbst auf elektrolytischem Wege herzustellen, s. S. 67, noch besonders gereinigt werden. Das Reinigungsverfahren ergibt sich ohne weiteres aus der für die Prüfung gegebenen Vorschrift, d. h. man schüttelt eine nicht zu große Menge, höchstens $^1/_2$ kg, erst mit verdünnter Salpetersäure, hebert vom abgesesetzten Pulver ab, wäscht einige Male mit heißem Wasser, erwärmt mit verdünnter Natronlage, wäscht mit Wasser dann mit verdünnter Salpetersäure und endlich wieder

mit Wasser. Sämtliche Operationen werden in einem Rundkolben vorgenommen, worin man schließlich auch das feuchte Präparat auf dem Wasserbade unter fortwährendem Auspumpen der Luft trocknet.

Will man dieses immerhin etwas umständliche Reinigungsverfahren vermeiden, so kann man, wenn die Verunreinigungen nicht sehr erheblich sind — ein solches ziemlich reines Bleisuperoxyd ist im Handel leicht zu haben — in einem kleinen Teile, je etwa 25 g, Schwefelsäure und Chlor nach Gewicht bestimmen und die auf 8 g, die für jede Verbrennung ungefähr verwendet werden, entfallende Menge berücksichtigen. Das Gefäß mit dem Bleisuperoxyd ist immer verschlossen zu halten, weil es das in der Luft in Spuren nie fehlende Schwefeldioxyd aufnimmt und dadurch merklich schwefelhaltig oder schwefelreicher wird.

Für die Schwefelbestimmung bei der Verbrennung wird nun wie folgt verfahren:

Etwa 8—9 g Bleisuperoxyd werden auf drei kleine, gewöhnliche, etwa 8 cm lange Porzellanschiffchen verteilt und diese, ohne etwas zu verschütten in den vorderen Teil des Verbrennungrohrs eingeführt. Das erste Schiffchen wird dem Platinstern auf etwa 5—7 cm genähert, die andern beiden schließen sich dem ersten unmittelbar an. Am vorderen Stopfen bleiben mindestens 10 cm frei. Noch sicherer gelingt die Absorption, wenn man an Stelle der ersten beiden Schiffchen eines der schon auf S. 69 beschriebenen, 14 cm langen anwendet, dessen weitere Rundung sich dem inneren Bogen des Verbrennungrohrs möglichst anschmiegt. Solches Schiffchen nimmt etwa 6 g Bleisuperoxyd auf, und von ihm wird fast immer die ganze vorhandene Schwefelmenge festgehalten, in dem zweiten kleineren findet man meist nur Spuren.

Die starke Annäherung der Bleisuperoxydschiffchen an den Kontaktstern ist trotz der Gefahr, daß das hier liegende Superoxyd einen Teil seines Sauerstoffs verliert, nötig, damit schon hier das ganze entstandene Schwefeltrioxyd zurückgehalten wird.

Waren in der Substanz auch nur wenige Prozent Schwefel, so findet man gewöhnlich den vordersten Teil des Superoxyds fast völlig in Bleisulfat verwandelt, bei schwefelarmen erstreckt es sich meist über eine größere Fläche und ist auch aus diesem Grunde weniger sichtbar, man macht dann vorteilhaft mit derselben Beschickung mindestens zwei Verbrennungen und arbeitet erst dann den Inhalt der Schiffchen, nämlich wie folgt, auf:

Nachdem sich das Verbrennungsrohr abgekühlt hat und die Absorptionsapparate abgespannt sind, zieht man mit dem vorn zu einem zugespitzten Häkchen umgebogenen Kupferdrahte die Bleisuperoxydschiffchen so vorsichtig heraus, daß von dem Inhalte nichts verloren geht. Jedes Schiffchen wird, wenn es das vordere Ende des Verbrennungrohrs erreicht hat, mit der Pinzette ergriffen, das Bleisuperoxyd vorsichtig in ein kleines Becherglas geschüttet und die gut abgeklopften Schiffchen in ein genügend langes Reagenzglas getan. Für die großen Schiffchen muß man sich entsprechend lange Glasröhren, wenn nötig, selbst herstellen. Man übergießt die Schiffchen mit etwa 5 %iger reiner, d. h. auf Schwefelsäurefreiheit geprüfter Sodalösung und erwärmt einige Zeit im kochenden Wasserbade. Die heiße Sodalösung wird danach auf das im Becherglase befindliche Bleisuperoxyd gegossen, die Schiffchen noch zweimal in gleicher Weise mit neuer Sodalösung behandelt und diese Flüssigkeit der ersten hinzugefügt, bis man im ganzen etwa 60 ccm davon hat. Man erwärmt nun das mit einem Uhrglase bedeckte Becherglas mit dem Bleisuperoxyde eine Stunde

auf dem siedenden Wasserbade, indem man mit einem Glasstabe die Klümpchen zerdrückt und von Zeit zu Zeit das zu Boden gegangene Bleisuperoxyd aufrührt. Schließlich wird die ganze Flüssigkeit mitsamt dem Bleisuperoxyd in einen Meßzylinder gegossen, mit etwas Wasser nachgespült und nach dem Abkühlen auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Da das spezifische Gewicht des Bleisuperoxyds etwa 7 ist und man gegen 7 g davon angewendet hat, so nehmen diese etwa 1 ccm ein, Man füllt daher beispielsweise nicht auf 100, sondern auf 101 ccm auf, man hat dann erst im ganzen 100 ccm Flüssigkeit. Man filtriert nunmehr einen aliquoten Teil. etwa 95 ccm, durch ein trocknes Filter in ein Becherglas ab. Man kommt dabei schneller zum Ziele, allerdings unter Verlust von etwas mehr Flüssigkeit, wenn man nicht ein kleines glattes Filter, sondern ein Faltenfilter von etwa 6 cm Höhe anwendet. Man rührt das Bleisuperoxyd vorher durch Schütteln des Meßzylinders auf und gießt das trockne Filter mit der Flüssigkeit voll. Diese läuft anfangs trübe durch, man muß sie daher einige Male zurückgießen, da sie aber sehr schnell filtriert, so bekömmt man sie trotzdem in wenigen Minuten klar.

Das Filtrat wird vorsichtig, natürlich bei bedecktem Becherglase mit Salzsäure angesäuert, dann erwärmt und schließlich in bekannter Weise mit Chlorbaryum gefällt. Das gewogene Baryumsulfat ist dann noch auf 100 ccm Flüssigkeit umzurechnen.

Das Verbrennungsrohr, der Kontaktstern und der vordere Teil des Einsatzrohrs halten unter Umständen nicht unmerkliche Mengen Schwefelsäure zurück, so daß es, wenigstens bei genauen Analysen erforderlich ist, Rohr, Einsatzrohr und Platinstern aus- und abzuspülen. Zu dem Ende ziehe man das Einsatzrohr heraus und

tauche es mit der Mündung, ohne es vom Blasenzähler und Chlorkalziumrohr zu trennen, in einige Kubikzentimeter Wasser, indem man es darin einige Male auf und nieder bewegt. Das Wasser befindet sich in einem genügend weiten Reagenzglase. Es genügt dabei, daß nur die ersten drei Zentimeter des Einsatzrohrs benetzt werden. Man läßt das Rohr über dem Reagenzglase abtropfen, gibt die Flüssigkeit zu der Sodalösung, natürlich bevor sie auf ein bestimmtes Volum aufgefüllt wurde. und wiederholt das Abspülen noch einmal mit einer gleichen Menge Wasser. Dann wird dem Verbrennungsrohre der Kontaktstern entnommen und ebenfalls im Reagenzglase je mit einigen Kubikzentimetern Wasser zweimal abgespült. Dieses Wasser läßt man in das auf der einen Seite mit dem Daumen verschlossene Verbrennungsrohr fließen, das man einige Male hin und her neigt, so daß namentlich die Stelle, wo der Kontaktstern gelegen hat, gut abgewaschen wird. Auch dieses Wasser gibt man zur Sodalösung und wiederholt das Ausspülen noch einmal in gleicher Weise.

Einsatzrohr und Verbrennungsrohr stellt man dann aufrecht hin; schon nach kurzer Zeit ist das Wasser so weit abgetropft, daß man, nachdem der nasse Rand mit einem Tuch abgewischt wurde, den Platinstern wieder einführen und mit einer neuen Verbrennung beginnen kann. Wenige Zeit verliert man, wenn man ein zweites Verbrennungsrohr vorrätig hält.

Bei der Schwefelbestimmung ist vom Gebrauche poröser Porzellanschiffchen zur Aufnahme der Substanz abzuraten, da sie immer in geringer Menge Sulfat (Gips) enthalten, das sich nur durch oft wiederholtes Auskochen mit verdünnter Salzsäure vollständig entfernen läßt. Ebenso halten die porösen Schiffchen nach der Verbrennung Schwefelsäure zurück und müssen daher sehr

sorgfältig ausgewaschen werden, was manchmal nicht wenig Zeit beansprucht.

Soll nur der Schwefel, also ohne Wasserstoff und Kohlenstoff bestimmt werden, so läßt sich das Verfahren, wie schon erwähnt, noch dadurch weiter vereinfachen, daß man an Stelle des Bleisuperoxpds reine kalzinierte Soda benutzt.

Etwa 4 g solcher Soda werden auf ein großes und ein kleines oder auf drei kleine Porzellanschiffchen gleichmäßig verteilt, in den vordern Teil des Verbrennungrohrs bis nahe an den Kontaktstern geschoben. An Stelle des Chlorkalziumrohrs steckt man in den durchbohrten Stopfen ein kurzes Glasrohr und schaltet unmittelbar daran eine kleine, mit wenig Wasser gefüllte Waschflasche oder ein Peligotrohr oder dgl. Das Wasser dient nur zur Beurteilung des Gasstroms, kann aber nach beendeter Verbrennung auf Schwefelsäure geprüft werden, wovon man aber bei richtiger Arbeit nichts finden wird.

Man leitet die Verbrennung wie gewöhnlich, während das vordere Ende des Rohrs mit den Sodaschiffchen durch die etwas höher gedrehten Flammen des Flammenrohrs auf etwa 400^0 erhitzt wird. Nach beendeter Verbrennung läßt man in langsamem Sauerstoffstrom erkalten, entleert die herausgenommenen Schiffchen in ein Becherglas, spült sie, wie auch das Verbrennungs- und Einsatzrohr in der schon beschriebenen Weise mit Wasser aus, fügt dieses zur Soda, die man nun in genügender Menge Wasser unter Erwärmen auflöst. Nachdem man zur Oxydation der schwefligen Säure einige Tropfen Brom hinzugegeben und erwärmt hat, säuert man mit Salzsäure an, erhitzt auf dem Wasserbade, bis alles Brom verjagt ist und fällt mit Chlorbaryum.

Auf die beschriebene Weise läßt sich der Schwefel

in allen organischen Verbindungen, seien sie leicht oder schwer flüchtig, mit so großer Genauigkeit und Geschwindigkeit bestimmen, wie sie von keiner andern Methode erreicht, geschweige denn übertroffen wird.

h. Bestimmung der Halogene.

Bei der Verbrennung halogenhaltiger, organischer Stoffe im Sauerstoffstrome mit Platin als Kontaktsubstanz treten Chlor und Brom zum Teil frei, zum Teil in Form ihrer Wasserstoffverbindungen auf, Jod ausschließlich frei. Sämtliche Halogene nebst ihren Wasserstoffverbindungen werden bei hoher Temperatur von fein verteiltem Silber ohne Verlust zurückgehalten. Da jedoch das Silber auch die bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Stoffe entstehende salpetrige und Salpetersäure festhält und diese erst bei sehr hoher Temperatur und nicht einmal vollständig wieder abgibt, so muß die Bildung des salpetrigsauren nnd salpetersauren Silbers überhaupt verhindert werden, indem man das Silber alsbald auf mindestens 500—600° erhitzt.

Es ist nicht nötig, das umständlich und schwierig rein darzustellende molekulare Silber zu verwenden, es genügt vollkommen das bei Kahlbaum käufliche, sogenannte Silber in Pulver. Schließlich eignet sich das Silber auch in Form von Rollen aus feinem Drahtnetz. Das ist jedoch, besonders da das Silber bald verbraucht wird, wesentlich teurer.

Das gebildete Halogensilber wird durch Extraktion mit verdünnter Zyankaliumlösung und sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser entfernt, und so das zurückbleibende Silber wieder gebrauchfähig.

Man bringt etwa 20 g Silberpulver in ein 14 cm langes, vorher ausgeglühtes Porzellanschiffchen und schiebt das noch einmal ausgeglühte, im Exsikkator

erkaltete und gewogene Schiffchen bis nahe an den Platinstern.

Für das Wägen der großen Porzellanschiffchen hat man entsprechend große „chemische Schweinchen“, die nicht mit zwei, sondern mit vier in gleichen Zwischenräumen rings um den vorderen Teil des Glasrohrs angeschmolzenen Beinchen versehen sind. Wie man das „Schweinchen“ auch stellen mag, es steht immer fest auf zwei Beinen und kann nicht ins Rollen geraten.

Bei stickstoffhaltigen Stoffen muß noch mindestens ein 14 cm langes, besser auch noch ein kleines von 8 cm Länge mit Bleisuperoxyd in den vorderen Teil des Rohrs gestellt werden, um die entstehenden Oxyde des Stickstoffs festzuhalten.

Die genügend hohe Temperatur des Silberschiffchens erzielt man durch ein besonderes, nur etwa 14 cm langes Flammenrohr mit etwa 15 Flammen, die so eingestellt werden, daß die vorgeschriebene Temperatur sicher erreicht wird. Die Bleisuperoxydschiffchen behalten ihr gewöhnliches Flammenrohr.

Nach beendeter Verbrennung und angemessener Abkühlung im Sauerstoffstrom wird das Silberschiffchen in das Wägeschweinchen zurückgebracht und zurückgewogen; die Gewichtzunahme gibt unmittelbar die Menge des Halogens.

Ein einfacheres Verfahren zur Bestimmung der Halogene ist nicht denkbar.

Sind verschiedene Halogene in der Substanz vorhanden gewesen, so findet man sie natürlich sämtlich im Silber und kann sie nach bekannten Methoden der quantitativen Analyse trennen und bestimmen.

Gleichzeitige Bestimmung von Halogen und Schwefel.

Das beschriebene Verfahren wird etwas umständlicher in den seltenen Fällen, wo die zu analysierende Substanz neben Halogen auch gleichzeitig Schwefel enthält, gleichgültig, ob sie stickstoffrei ist oder nicht. Dann wird nämlich der zu Trioxyd verbrannte Teil des Schwefels von dem Silber als Silbersulfat zurückgehalten, während sich der nur zu Dioxyd verbrannte Teil in dem vorgelegten Bleisuperoxyd findet.

Nach beendeter Verbrennung werden die Bleisuperoxydschiffchen zur Bestimmung des Schwefels, wie schon beschrieben, mit Sodalösung extrahiert, filtriert, ausgewaschen und das mit dem Spülwasser aus dem Verbrennungsrohr, dem Einsatzrohr und dem Platinstern vereinigte Filtrat mit Salzsäure angesäuert.

Das Silberschiffchen nebst Inhalt wird mehrmals mit Wasser ausgekocht und so das Silbersulfat gelöst. Aus dem Filtrate fällt man das Silber mit Salzsäure aus, kocht auf, filtriert von dem zusammengeballten Chlorsilber ab, wäscht gut mit heißem Wasser aus und vereinigt das Filtrat samt Waschwasser mit der Flüssigkeit, die man durch Extraktion des Bleisuperoxyds usw. erhalten hat. In den vereinigten Flüssigkeiten wird die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt und aus dem Baryumsulfat der Schwefel berechnet.

Das mit heißem Wasser erschöpfte Silberpulver enthält noch das Halogen. Man laugt die Silberhalogenide mit verdünnter Zyankaliumlösung aus, wäscht sorgfältig mit Wasser nach und säuert das Filtrat unter dem Abzuge vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure an. Das ausfallende Halogensilber wird nach bekannten Methoden auf die Wage gebracht

Selbstverständlich lassen sich auch hier in der gleichen Weise die verschiedenen Halogene zusammen bei der Verbrennung vom Silber zurückhalten, voneinander trennen und bestimmen.

III. Der elektrische Verbrennungsofen.

Laboratorien, die über Heizgas nicht verfügen, können Verbrennungen in der beschriebenen Art mit Barthelschen Spiritusbrennern sehr wohl ausführen. Für die Erhitzung des Platinsterns benutzt man am besten einen Brenner mit aufgesetztem Spalt, der in seiner Wirkung etwa einem Teklubrenner entspricht, einen gleichen Brenner für die Vergasung der Substanz. Für die Erhitzung der Absorptionschiffchen genügt die kleinste Sorte dieser Spiritusbrenner ebenfalls mit Spalt; es empfiehlt sich sogar, den Raum direkt über der Flamme von Absorptionschiffchen ganz frei zu lassen.

Steht elektrischer Strom zur Verfügung, so ist der nach unsern Angaben für die vereinfachte Methode umgeänderte elektrische Verbrennungsofen von Heraeus bei weitem vorzuziehen.

Die Abbildung, Fig. 16, gibt diesen Ofen mit den Absorptionsapparaten und der doppelten Sauerstoffzuleitung wieder.

Das auf vier Beinen ruhende Gestell trägt in einer Rinne das Verbrennungsrohr; über ihm, es ganz umschließend, laufen auf je vier Rädern und nach beiden Seiten verschiebbar die mit Platinwiderstand versehenen Heizkörper.

Der hintere Heizkörper, etwa 15 cm lang, kann mit

Selbstverständlich lassen sich auch hier in der gleichen Weise die verschiedenen Halogene zusammen bei der Verbrennung vom Silber zurückhalten, voneinander trennen und bestimmen.

III. Der elektrische Verbrennungsofen.

Laboratorien, die über Heizgas nicht verfügen, können Verbrennungen in der beschriebenen Art mit Barthelschen Spiritusbrennern sehr wohl ausführen. Für die Erhitzung des Platinsterns benutzt man am besten einen Brenner mit aufgesetztem Spalt, der in seiner Wirkung etwa einem Teklubrenner entspricht, einen gleichen Brenner für die Vergasung der Substanz. Für die Erhitzung der Absorptionschiffchen genügt die kleinste Sorte dieser Spiritusbrenner ebenfalls mit Spalt; es empfiehlt sich sogar, den Raum direkt über der Flamme von Absorptionschiffchen ganz frei zu lassen.

Steht elektrischer Strom zur Verfügung, so ist der nach unsern Angaben für die vereinfachte Methode umgeänderte elektrische Verbrennungsofen von Heraeus bei weitem vorzuziehen.

Die Abbildung, Fig. 16, gibt diesen Ofen mit den Absorptionsapparaten und der doppelten Sauerstoffzuleitung wieder.

Das auf vier Beinen ruhende Gestell trägt in einer Rinne das Verbrennungsrohr; über ihm, es ganz umschließend, laufen auf je vier Rädern und nach beiden Seiten verschiebbar die mit Platinwiderstand versehenen Heizkörper.

Der hintere Heizkörper, etwa 15 cm lang, kann mit

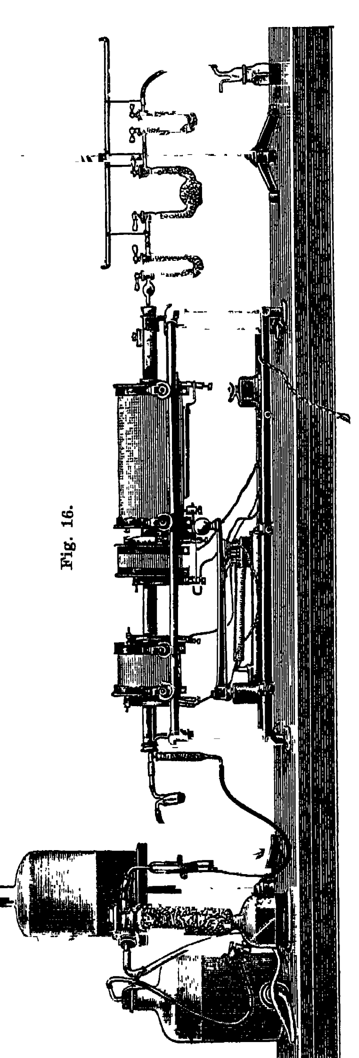


Fig. 16.

Hilfe des unter ihm liegenden, auch auf der Figur sichtbaren Vorschaltwiderstandes allmählich angewärmt, aber auch so stark erhitzt werden, daß das in seinem Innern liegende Rohrstück znr hellen Rotglut gelangt; man sieht, daß dieser Heizkörper die Funktion der Vergasungsflamme ausübt.

Der zweite vordere Heizkörper besteht aus zwei starr miteinander verbundenen Teilen, von denen der hintere etwa 8 cm lange einen solchen Widerstand besitzt, daß das in ihm liegende Rohrstück zur hellen Rotglut kommt, es dient also zur Erhitzung des Platinsterns. Das mit ihm verbundene längere Stück enthält einen Widerstand, der eine Erhitzung des Rohrs in der ganzen Länge auf 320° bewirkt. Um diesen Körper nicht übermäßig lang machen zu müssen und dennoch den vordersten Teil des Rohrs in der Nähe des Stopfens so hoch erhitzen zu können,

daß sich hier kein Wasser verdichtet, oder daß sich das verdichtete wieder verflüchtigen läßt, steckt in diesem Körper ein etwa 15 cm langes, etwas mehr als halbkreisförmig gebogenes Stück Nickelblech, das zum Schluß aus dem Heizkörper je nach Bedürfnis herausgezogen wird und dann genügend Wärme nach vorn leitet.

Am unteren vorderen Teile des Gestells sieht man den Einschalter, mit dessen Hilfe man den vorderen und hinteren Heizkörper zusammen oder jeden für sich mit Strom versorgen kann.

Über die Ausführung der Verbrennung selbst ist wenig zu sagen. Nachdem das Rohr eventuell mit den Absorptionschiffchen durch Anheizen und Überleiten von Sauerstoff getrocknet ist, werden die Absorptionsapparate angefügt, auf dichten Schluß geprüft usw. Der vordere Körper wird zuerst eingeschaltet und nachdem der Kontaktstern ins Glühen geraten ist, die Substanz eingeführt. Je nach ihrer Flüchtigkeit wird der hintere Heizkörper mehr oder weniger erhitzt und mehr oder weniger vorgerückt, so daß eine langsame, regelmäßige Vergasung eintritt. Bei schwer flüchtigen Stoffen muß man den Heizkörper von Zeit zu Zeit etwas beiseite rücken, um die Vergasung zu beobachten und zu regulieren. Ist die Verflüchtigung beendet, so geht man mit dem hinteren Heizkörper rückwärts und glüht unter Verstärkung des inneren Sauerstoffstroms von hinten nach vorn durch, bis die beiden Heizkörper aneinanderstoßen, und das ganze Rohr durchgeglüht war.

Der elektrische Ofen hat den Nachteil, daß man das vordere Ende des Einsatzrohrs und den Platinstern nicht sehen kann, so daß man, besonders wenn man die Eigenschaften der Substanz noch nicht genau kennt, vorsichtiger und langsamer verfahren muß. Er hat dagegen den Vorteil, daß das Rohr sehr gleichmäßig erhitzt und

daher weniger beansprucht wird, so daß es demgemäß auch eine sehr große Zahl von Verbrennungen aushält, allerdings kaum mehr, als auch bei der Gasheizung möglich ist, wenn man nur vorsichtig verfährt. Von strahlender Hitze wird man beim elektrischen Ofen gar nicht belästigt.

IV. Die technische Analyse.

Eine technische Methode der Elementaranalyse in dem Sinne, als ob man sich für sie mit einer geringeren Genauigkeit, als bei rein wissenschaftlichen Arbeiten begnügen könne, gibt es natürlich nicht. Im Gegenteil, während der wissenschaftliche Chemiker unter Umständen selbst aus einer schlechten Analyse noch immer die Formel einer chemischen Verbindung richtig errechnen kann, wird der Techniker, der eine ähnliche Kontrolle z. B. bei der Analyse von Steinkohlen, Schmierölen usw. nicht hat, durch mangelhafte Analysen noch leichter zu falschen Ergebnissen kommen.

Trotzdem wird man sich in einem technischen Laboratorium, das oft mit der Untersuchung derselben Materialien betraut wird, manchmal insofern eine Erleichterung verschaffen können, als man die für einen bestimmten Zweck praktischste und einfachste Einrichtung auswählt und sie dauernd bereit hält.

Im allgemeinen wird allerdings gerade der in der Praxis stehende Chemiker eine Einrichtung bevorzugen, die er möglichst für alle Fälle gleichmäßig benutzen kann. Dafür hat sich als am meisten geeignet die doppelte Sauerstoffzuleitung der einen oder der andern Form herausgestellt. Für bestimmte Zwecke, z. B. für die Analyse von Steinkohlen, Koks usw., kommt man

jedoch ebenso sicher mit der einfachen Sauerstoffzuführung zum Ziele, sie muß sogar benutzt werden, wenn man den noch zu beschreibenden Doppelofen verwenden will.

Von den wichtigsten Stoffen, die in technischen Laboratorien elementaranalytisch zur Untersuchung zu kommen pflegen, sind zu nennen außer den Steinkohlen, die das Hauptkontingent stellen, Petroleum und seine Destillationsprodukte, namentlich Schmieröle, aber auch andere fette Öle, z. B. Gemische von Mineralölen und fetten Ölen, Peche und Teere der verschiedensten Art, besonders da sich Steinkohlen-, Fett-, Mineralöl-Peche und -Teere, auch die natürlichen Asphalte durch die Elementaranalyse einigermaßen unterscheiden lassen. Sehr brauchbar auch für technische Analysen ist die Methode der Schwefelbestimmung nicht nur in organischen Stoffen, z. B. in Kautschuk, Faktis, sondern auch in solchen mineralischer Natur, z. B. in Kiesen und Blenden, auch in deren Abbränden und in gebrauchter Gasreinigungsmasse. Besonders bewährt hat sich die Verbrennung des Pyrits mit doppelter Sauerstoffzuführung, so daß diese noch eingehend beschrieben werden soll. Alle diese Schwefelbestimmungen werden an Genauigkeit von keiner der sonst üblichen Methoden übertroffen, von den meisten nicht erreicht.

1. Über die Elementaranalyse von Mineralölen, fetten Ölen, Pechen und Teeren ist dem schon Gesagten nicht viel hinzuzufügen. Man benutzt die doppelte Sauerstoffzuleitung, wägt die Substanz im geteilten Porzellanschiffchen ab und schiebt sie, um gleichzeitig auch den vorhandenen Schwefel mitbestimmen zu können, in das vorn mit Bleisuperoxydschiffchen beschickte, sonst wie gewöhnlich vorbereitete Rohr, d. h. das geteilte Schiffchen mit der Substanz ruht im Ein-

satzrohr, davor der schwer schmelzbare, mit feinem Platindraht umwickelte Glasstab und der Platinstern etwas in das Einsatzrohr hineinragend. Da es sich meist um nicht sehr flüchtige Stoffe handelt, so kann man sich der Substanz, nachdem man hinten die allmählich hochgeschraubte Vergasungsflamme entsprechend aufgestellt hat, mit der Verbrennungsflamme und ihrem Dache verhältnismäßig schnell von vorne nähern, bis die Verbrennung einsetzt. Dann tut man gut, zunächst wieder mit Dach und Verbrennungsflamme etwas zurückzugehen. Die Vergasungsflamme bleibt in diesem Stadium unverrückt an ihrer Stelle. Man muß unter allen Umständen vermeiden, daß sich oben im Einsatzrohre zwischen Schiffchen und Platinstern teer- und pechartige Destillationsprodukte verdichten, die schließlich herabfließen und plötzlich vergasen. Das wird aber leicht vermieden, wenn man den vorderen Teil des Einsatzrohrs durch Verbrennungsflamme und Dach genügend heiß hält und überhaupt ausschließlich die Vergasung von vorn nach hinten vornimmt. Ist erst völlige Verkohlung eingetreten, dann rückt man auch die allmählich ganz hochgeschraubte Vergasungsflamme näher und verbrennt schließlich die abgeschiedene Kohle mit der zu Hilfe genommenen Vergasungsflamme und dem Dach von vorn nach hinten, indem man auch den inneren Sauerstoffstrom verstärkt, den äußeren entsprechend mäßigt.

2. Die wichtigste der technischen Elementaranalysen ist die der Steinkohle, nicht nur für den Gastechniker, der ihrer für die Beurteilung und Kontrolle seiner Kohlen bedarf, sondern für jeden technischen Betrieb, der sich der Steinkohlen als Feuerungsmaterial bedient. Sie gestattet sowohl eine dauernde Kontrolle über die allgemeine Beschaffenheit der Kohle, sie gibt auch direkt alle Daten für die Berechnung des Gesamtheizwertes,

der Verbrennungswärme, nach der Dulongschen Regel. Diese trifft bekanntlich nach Bunte[1]), dessen Versuche im Chemischen Staatslaboratorium durchaus bestätigt wurden, bei Steinkohlen so genau mit den kalorimetrischen Werten zusammen, daß sie für die technische Beurteilung und dauernde Überwachung einer Steinkohle nicht nur durchaus genügt, sondern sogar der nur technischen — nicht wissenschaftlichen — kalorimetrischen Bestimmung, wenigstens für nicht sehr große Betriebe vorzuziehen ist.

Die genaue wissenschaftliche Bestimmung ist aber so umständlich und verlangt so kostbare Apparate, daß sie für den Techniker, der seine Analysen selbst macht, gar nicht in Frage kommt, sie ist aber auch aus dem Grunde überflüssig, weil die Unterschiede in der Zusammensetzung der aus einer großen Kohlenmenge gezogenen Durchschnittprobe größer sind, als die Differenz zwischen der genauen kalorimetrischen Bestimmung und den aus der Elementarzusammensetzung errechneten Werten.

Ist nun die Elementaranalyse an sich schon einfacher als die selbst nur technisch durchgeführte kalorimetrische Bestimmung, so gibt sie außerdem noch gleichzeitig die Menge der Asche und des Schwefels an, die sonst noch besondere Operationen verlangen.

Es ist vorauszusehen, daß man in nicht zu ferner Zeit die Steinkohlen allgemein, wenigstens in den technischen Betrieben, nur noch nach Heizwert handeln wird; wir haben uns daher angelegen sein lassen, gerade die Elementaranalyse der Steinkohle so zu vereinfachen, daß sie leicht und bequem auch in nicht rein chemischen

[1]) Die Resultate der Heizversuchstation München. Zeitschrift d. Ver. d. Ing. 1882. 26. 440.

Betrieben, wo oft ein wissenschaftlich gebildeter Chemiker fehlt, z. B. in Brauereien, laufend durchgeführt werden kann.

Hier noch mehr als bei anderen technischen Analysen ist es nötig, sich nicht mit einer Bestimmung zu begnügen; es kann, da jede andere Kontrolle fehlt, die Analyse nur dann als einwandfrei angesehen werden, wenn zwei in den üblichen Grenzen übereinstimmende Bestimmungen vorliegen.

Da Steinkohlen im allgemeinen bei vorsichtigem Erhitzen einer sehr gleichmäßig verlaufenden Zersetzung unterliegen, so lassen sie sich durchaus sicher mit der einfachen Sauerstoffzufuhr, schneller allerdings mit der doppelten verbrennen. Die Kohle wird im dreiteiligen Porzellanschiffchen abgewogen, in das getrocknete, mit Bleisuperoxyd beschickte und mit den Absorptionsapparaten versehene Verbrennungsrohr eingesetzt und von vorn nach hinten verbrannt, während die Vergasungsflamme, dem Schiffchen zwar möglichst nahe gerückt, unbewegt stehen bleibt. Versucht man umgekehrt, also von hinten nach vorn, d. h. mit dem Sauerstoffstrom zu verbrennen, so wird die Verbrennung zu lebhaft und führt, wenn man etwa den Sauerstoffstrom entsprechend verstärken will, unvermeidlich zum Mißerfolge.

Da das bei der Zersetzung der Steinkohlen sich in großer Menge bildende Methan schwer verbrennlich ist wegen seiner hohen Entzündungstemperatur und weil es vorerst in seine Komponenten zerfallen muß, wozu allein schon 22 W. E. erforderlich sind, so kann die Verbrennung nur vollständig werden, wenn man den Platinstern zur hellen Rotglut erhitzt; es muß also ein besonders starker Verbrennungsbrenner ausgewählt werden.

Die beginnende Verbrennung kennzeichnet sich

auch hier durch das in der Nähe des vorderen Stopfens verdichtete Wasser. Man beobachtet die von vorn nach hinten fortschreitende Zersetzung der Kohle; erlahmt sie, so nähert man sich mit Dach und Brenner, bis die Kohle völlig entgast ist. Dabei muß das der Kohle zugewandte Ende des Platinsterns immer in heller Glut bleiben. Erst zum Schluß geht man mit der Vergasungsflamme vor, setzt auch hinten ein Dach auf, glüht von vorn nach hinten durch und läßt schließlich im Sauerstoffstrom erkalten.

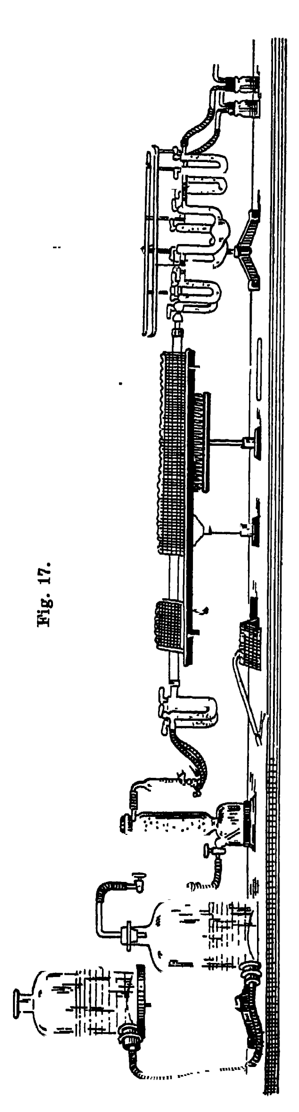
Noch einfacher gestaltet sich die Verbrennung von Koks. Da brennbare Gase nicht mehr entweichen, so kann man ihm schnell erst von vorn, dann von hinten mit großer Flamme nahe rücken.

Sehr schwer verbrennlichen Koks verbrennt man im Quarzrohr. Siehe Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen, S. 115.

Gerade für die Analyse der Steinkohle hat sich der Doppelofen, in dem man zwei Verbrennungen nebeneinander gleichzeitig ausführen kann, gut bewährt.

Das Doppelgestell unterscheidet sich von dem einfachen dadurch, daß in ihm zwei eiserne Schienen, sich berührend, nebeneinander liegen; man kann also zwei Verbrennungsröhren nebeneinander legen, in gleicher Weise beschicken und mit Absorptionsapparaten versehen. Man braucht nur einen Sauerstoffbehälter; der Sauerstoffstrom wird hinter dem Trockenturm durch ein Gabelrohr geteilt.

Für die Erhitzung der Bleisuperoxydschiffchen genügt ein Flammenrohr, ebenso für die Zersetzung der Kohle ein Vergasungsbrenner; beide werden so aufgestellt, daß die Erhitzung genau in der Mitte, d. h. in dem Winkel, den die beiden Schienen bilden, stattfindet. Für die Erhitzung des Kontaktsterns muß man einen


Fig. 17.

sehr starken Brenner, guten Teklubrenner, mit Spalt verwenden; man tut dann gut, diesen Brenner quer zu stellen. Da es gerade bei Steinkohlen wichtig ist, daß mindestens 2—3 cm des Platinsterns zur hellen Glut gelangen, ist es vorteilhafter, hier zwei Brenner nebeneinander aufzustellen. Damit sie dicht nebeneinander stehen können, feilt man an je einer Seite von dem runden Fuße ein entsprechendes Stück ab.

Bei dieser doppelten Verbrennung verlangt das Anfügen und Aufhängen der doppelten Absorptionsapparate an den beiden parallel laufenden Querstäben einige Vorsicht.

Die ganze Einrichtung ist in Fig. 17, wiedergegeben.

Für die gewöhnliche Schwefelbestimmung in Steinkohlen und Koks kann es sich immer nur um den Gesamtschwefel handeln. Man verfährt genau wie früher beschrieben, indem man das im Bleisuperoxyd gebildete Sulfat mit reiner Sodalösung auszieht usw. Selbstverständlich ist auch das Rohr und der Platinstern mit Wasser aus- und abzuspülen. In der Asche bleibt wechselnde Menge von Schwefelsäure zurück, die am

einfachsten, weil zum Teil an Eisen gebunden, mit Sodalösung ausgezogen und der Sodalösung, womit die Schwefelsäure aus dem Bleisuperoxyd extrahiert wurde, beigemischt wird.

Soll in Steinkohle oder Koks nur der Schwefel bestimmt werden, so absorbiert man anstatt mit Bleisuperoxyd mit kalzinierter Soda im entsprechend erhitzten Schiffchen, s. S. 96, und fügt auch dieser Sodalösung das Sodaextrakt aus der Asche und das Spülwasser von Rohr und Platinstern zu. Im Hinblick darauf, daß noch immer zu den vielen schon vorhandenen noch neue Methoden für die Schwefelbestimmung in Steinkohlen und Koks vorgeschlagen werden, sei hier nochmals betont, daß das beschriebene Verfahren, zumal wenn man kalzinierte Soda statt Bleisuperoxyd zur Absorption verwendet, an Einfachheit und Genauigkeit kaum zu übertreffen ist.

Mit der Verbrennung kann schließlich auch eine technische Analyse der Asche verbunden werden.

Die Gesamtmenge der Asche ergibt sich unmittelbar durch Wägung. Der in heißer konzentrierter Salzsäure unslösliche Teil kann als Kieselsäure, SiO_2, gewogen werden. In der salzsauren Lösung kann man dann außer der Schwefelsäure noch Eisenoxyd, Tonerde und Kalk bestimmen. Am besten ist, man nimmt dazu die Asche von zwei und mehr Verbrennungen zusammen, füllt die salzsaure Lösung auf ein bestimmtes Volumen auf und bestimmt die einzelnen Stoffe in aliquoten Teilen.

3. Die Elementaranalyse von Petroleum, auch die des Rohpetroleums, kann zusammen mit der gleichzeitig auszuführenden Schwefelbestimmung gefordert werden.

Im Petroleum hat man es insofern mit einem außergewöhnlichen Stoffe zu tun, als er aus einem Gemische sehr verschieden flüchtiger und sehr leicht bis zu sehr

schwer, zum Teil sogar nicht ohne Zersetzung siedender Bestandteile zusammengesetzt ist.

Die Probe im Kügelchen abzuwägen empfiehlt sich deshalb nicht, weil die zum Schluß innerhalb des Kügelchens sich abscheidende Kohle, meist sehr lange Zeit zu ihrer vollständigen Verbrennung braucht. Offenes Abwägen im Schiffchen ist ausgeschlossen, weil man dabei einen Teil der leichtflüchtigen Bestandteile verliert, das Petroleum auch an den Wänden aus dem Schiffchen herauskriecht; es macht daher schon das Abwägen der Substanz einige Schwierigkeit.

Man bedient sich dazu am besten folgender Vorrichtung; in ein kurzes Reagenzglas wird mit einem durchbohrten Kork ein Stück enges Glasrohr, das unten zu einer feinen Spitze ausgezogen und darüber zu einer kleinen Kugel aufgeblasen ist, eingesetzt. Das oben offene Ende des Glasrohrs wird mit einem Stückchen Gummischlauch und Glasstab verschlossen. Indem man mit dem Finger den Gummischlauch des samt dem Kork aus dem Reagenzglase herausgenommenen Röhrchens zusammendrückt, preßt man die Luft heraus, taucht die Spitze des Glasröhrchens in eine kleine Probe des zu untersuchenden Petroleums, lockert den Druck am Gummischlauche, so daß dieser sich öffnet und eine kleine Menge Petroleum in das Kügelchen eintritt. Man setzt den Kork wieder in das Reagenzglas ein und kann nun die ganze Vorrichtung auf die Wage bringen, ohne daß sich Petroleum verflüchtigt.

Inzwischen war das Verbrennungsrohr mit doppelter Sauerstoffzuleitung nebst Absorptionsapparaten usw. vorbereitet. Wollte man nun eine angemessene Menge Petroleum unmittelbar in das Schiffchen geben, so würde auch hier noch Petroleum herauskriechen, in das Einsatzrohr gelangen, und namentlich anfangs eine zu

schnelle Verdampfung vor sich gehen. Man hat daher schon vorher das Schiffchen, es braucht in diesem Falle kein dreiteiliges zu sein, mit reiner, d. h. mit Salzsäure ausgekochter, ausgewaschener und geglühter Kieselgur etwa zur Hälfte gefüllt.

Man zieht das Einsatzrohr aus dem Verbrennungsrohre, legt es so hin, daß man das Schiffchen ergreifen und zur Hälfte herausziehen kann, nimmt das Glasröhrchen mit Kork aus dem Reagenzglase und läßt durch Drücken des Gummischlauchs eine angemessene Menge Petroleum, 0,2—0,3 g, in die Kieselgur fließen, wo es sich von selbst verteilt, setzt das Wägeröhrchen wieder in das Reagenzglas ein und schiebt schnell das Schiffchen bis an die Kapillare des Einsatzrohrs und legt danach den Glasstab zur Verminderung des Luftvolumens vor. Der Gasstrom außen und innen war schon vorher richtig eingestellt, der Platinstern zum Glühen erhitzt usw., so daß die Verbrennung sich gewissermaßen von selbst in Gang setzt. Während man mit dem Wägeröhrchen zur Wage zurückkehrt und wägt und so die Menge des eingegossenen Petroleums feststellt, werden schon die am leichtesten flüchtigen Bestandteile verbrennen. Man kehrt zum Verbrennungsapparat zurück und führt nun die Analyse in bekannter Weise zu Ende.

Soll wie bei Rohpetroleum auch die Aschenbestimmung ausgeführt werden, so muß das mit Kieselgur gefüllte und ausgeglühte Schiffchen gewogen und nach der Verbrennung zurückgewogen werden.

Bei schwefelarmen Ölen tut man gut, für die Schwefelbestimmung mehrere Verbrennungen in dieser Weise, ohne die Superoxydschiffchen zu wechseln, auszuführen.

4. Die Schwefelbestimmung in Kiesen und Blenden usw. Die Schwefelbestimmung in diesen Erzen, z. B. im Pyrit, läßt sich nach der Methode leicht und

mit großer Genauigkeit ausführen. Da es hierbei nur auf die Absorption der gebildeten schwefligen Säure und der Schwefelsäure ankommt, so kann das Bleisuperoxyd in den Schiffchen durch reine Soda ersetzt werden; die Absorption ist hiermit, wenn der vordere Teil des Rohrs auf etwa 400—500° erhitzt wird, ebenso vollständig wie mit Bleisuperoxyd, so daß keine Spur von Säure das Rohr verläßt. Man legt nur ein kleines mit Wasser gefülltes Waschfläschchen vor, um den Gasstrom beobachten zu können.

Im übrigen verfährt man wie folgt: Etwa 0,3 g einer guten Durchschnittprobe des feingepulverten Pyrits werden im Porzellanschiffchen abgewogen, in das Einsatzrohr der doppelten Zuleitung bis an die Kapillare geschoben, davor der schwer schmelzbare Glasstab gelegt, und das Ganze in das Verbrennungsrohr eingesetzt. Man verbrennt im übrigen wie gewöhnlich von vorn nach hinten im lebhaften Sauerstoffstrome, den zu trocknen überflüssig ist. Die ganze Verbrennung nimmt gewöhnlich kaum eine Stunde in Anspruch, so daß man in der Lage ist, drei bis vier Bestimmungen bequem an einem Tage durchzuführen. Da man dabei das lästige Eindampfen der Salpetersäure wie bei der Lungeschen Methode vermeidet, man außerdem genauer arbeitet, so ist das Verfahren dem Lungeschen wie überhaupt jedem „nassen“ Verfahren vorzuziehen[1]).

Nachdem der Schwefel verbrannt ist, wird der Rückstand noch einmal stark durchgeglüht. Trotzdem bleibt in ihm je nach seiner Beschaffenheit, Dauer des Glühens, Höhe der Glühtemperatur usw. eine wechselnde Menge, 0,2—4 %, des „nutzbaren“ Schwefels zurück. Dieser

[1]) S. M. Dennstedt und F. Haßler, Zeitschrift für angew. Chemie 1905, 1562, 1906, 1668 und 1907, 108.

läßt sich jedoch leicht durch Kochen mit Salzsäure extrahieren, während die etwa schwefelhaltige Gangart, Baryt, Blei, auch Kieselsäure zurückbleibt. Aus der so erhaltenen Lösung wird das Eisen mit verdünntem Ammoniak ausgefällt, filtriert und mit der Hauptlösung vereinigt.

Ist wie gewöhnlich Baryt oder Blei nicht vorhanden, so genügt Auskochen des Rückstandes mit Sodalösung; man filtriert und fügt das Filtrat der Hauptsodalösung zu.

Diese erhält man folgendermaßen: Hat man Bleisuperoxyd als Absorptionsmittel verwendet, so schüttet man den Inhalt der Schiffchen in ein kleines Becherglas, kocht die Schiffchen zweimal mit 5 %iger Sodalösung aus und gibt diese auf das Bleisuperoxyd. Nachdem man nun, wie auf Seite 94 näher beschrieben ist, verfahren hat, gießt man den ganzen Inhalt des Bechergläschens quantitativ in einen Meßzylinder, in dem sich bereits die ammoniakalische, von Eisen befreite Lösung des Rückstandes oder die entsprechende Sodalösung und das Spülwasser aus dem Verbrennungsrohr und Einsatzrohr befindet, füllt unter Berücksichtigung der Menge des Bleisuperoxyds (7 g) auf 200 (201) ccm auf, filtriert einen aliquoten Teil ab und fällt nach dem Ansäuern in bekannter Weise mit Chlorbaryum usw.

Man kann auch die von Eisen befreite Lösung des Rückstandes in einen zweiten Meßzylinder filtrieren, das Spülwasser aus dem Verbrennungsrohr hinzugeben, umschütteln und das Volumen ablesen. Von dieser Flüssigkeit wird zu der abgemessenen Sodalösung die proportional entsprechende Menge hinzugegeben und damit, wie schon angegeben, weiter verfahren.

Hat man zur Absorption statt Bleisuperoxyd reine kalzinierte Soda benutzt, was, weil einfacher, in diesem

Falle vorzuziehen ist, so braucht man schließlich den Inhalt der Schiffchen nur in Wasser zu lösen, mit einigen Tropfen Brom zu versetzen und die von Eisen befreite Lösung des Rückstandes nebst dem Spülwasser hinzuzufügen. Man säuert mit Salzsäure an, kocht bis zur Verflüchtigung des Broms und fällt mit Chlorbaryum wie gewöhnlich.

5. Bei der Schwefelbestimmung in gebrauchter Gasreinigungsmasse wird ganz ebenso verfahren wie beim Pyrit, nur muß der freie Schwefel durch vorsichtiges Erhitzen aus der Masse herausdestilliert werden, ehe man den Rückstand durchglüht. Man erhält dann nach Verbrennung des Schwefels, wie beschrieben, eine richtigere Zahl als durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff, selbst nach entsprechender Reinigung des Extrakts. Will man nach dieser Methode genaue Zahlen haben, so muß man auch noch im Extrakt durch Verbrennung den Schwefel bestimmen. Das Spülwasser aus dem Verbrennungsrohr muß der Lösung des Absorptionsmittels zugefügt werden.

Soll der Gesamtschwefel bestimmt werden, so wird der Rückstand mit Salzsäure oder Sodalösung ausgekocht und im übrigen wie beim Pyrit verfahren. In diesem Falle ist es jedoch besser, die beiden Lösungen getrennt zu behandeln; der Gesamtschwefel ergibt sich dann aus der Summe.

6. Die Kohlenstoffbestimmung im Eisen, Graphit und Wolframmetall[1]).

Die Kohlenstoffbestimmung im Eisen und Stahl läßt sich bequem und genau nach der Methode der vereinfachten Elementaranalyse ausführen, wenn man

[1]) S. M. Dennstedt und Th. Klünder, Chemiker-Zeitung 1910, S. 485.

nur die genügend hohe Temperatur anwendet. Diese Temperatur läßt sich in einer in der eisernen Rinne liegenden Glasröhre nicht erreichen, sie verlangt vielmehr Quarzröhren, die man unmittelbar mit Teklubrennern zu heller Rotglut erhitzt.

Die Einrichtung des Apparates ist aus der nebenstehenden Abbildung, Fig. 18, leicht ersichtlich. Das 45 cm lange, 17—18 cm weite durchsichtige Quarzrohr[1]) liegt auf zwei eisernen Stützen derart, daß es auf jeder Seite 10 cm herausragt, die beiden Stützen stehen demnach 10 cm voneinander entfernt. Das Rohr ist auf beiden Seiten von je einem einfach durchbohrten Gummi-

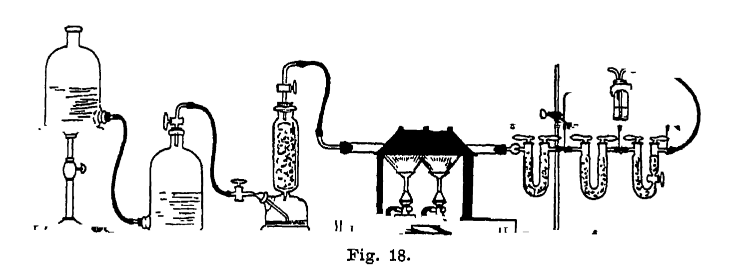


Fig. 18.

stopfen verschlossen. In den vorderen führt man ein mit Glasstöpseln verschließbares, ungewogenes Chlorkalziumrohr und daran die gewogenen Natronkalkröhren zur Aufnahme der Kohlensäure. Da gut absorbierender Natronkalk etwas feucht, Chlorkalzium aber natürlich absolut trocken sein muß, so ist, um Wasserverlust zu vermeiden, den beiden Natronkalkröhren noch ein zweites Chlorkalziumrohr anzufügen. Wollte man den einen Schenkel des zweiten Natronkalkrohrs mit Chlorkalzium füllen, so würde dieses schon nach kurzem Aufbewahren feucht und damit unbrauchbar werden, wenn man nicht,

[1]) Bei W. K. Heraeus, Hanau, vorrätig.

wie das auf der Abbildung ersichtlich ist, den für die Aufnahme des Chlorkalziums bestimmten Schenkel durch eine Einschnürung mit Glashahn abschließt. Während des Aufbewahrens wird dieser Glashahn geschlossen gehalten s. a. S. 32. An die Absorptionsapparate ist ein kleines Fläschchen mit Palladiumchlorürlösung angefügt, deren Trübung Kohlenoxyd, also unvollständige Verbrennung anzeigt. Der Sauerstoff wird den Druckflaschen entnommen und in einem Trockenturm mit Schwefelsäure und Chlorkalzium getrocknet und mit Natronkalk von jeglicher Kohlensäure befreit.

Das zu verbrennende, vorher mit Äther entfettete Eisen kann in Gestalt von Pulver, von Feil- oder Drehspänen vorliegen. Etwa 3—6 g Eisen, bei kohlenstoffreichem weniger, bei kohlenstoffarmem mehr, werden in einem 14 cm langen Porzellanschiffchen in einem entsprechend langen Wägegläschen, dem sogenannten chemischen Schweinchen, im Exsikkator getrocknet und gewogen und dann in das Quarzrohr des bereits fertig montierten, von Sauerstoff durchflossenen Apparates, eingebracht. Der als Sauerstoffüberträger dienende, 6—7 cm lange Platinstern, im Notfalle genügt ein zusammengerolltes dünnes Platinblech, liegt etwa 8 cm von dem Rohrende, an das sich die Absorptionsapparate anschließen, entfernt. Man schiebt das Schiffchen mit dem Eisen bis unmittelbar an den Platinstern heran, verschließt das Rohr auch hinten mit dem schon mit dem Zuleitungsrohre versehenen Gummistopfen und stellt mit dem am Trockenturme befindlichen Hahn auf einen ziemlich lebhaften Sauerstoffstrom ein.

Das Quarzrohr liegt in keiner eisernen Rinne, sondern wird unmittelbar von der Flamme umspült; nur so wird eine genügend hohe Temperatur erzielt. Mit vorsichtigem Anwärmen wird keine Zeit verloren, da das

Quarzrohr die schroffsten Temperaturwechsel erträgt. Nachdem man den Platinstern mit einem starken, mit Schlitz versehenen Teklubrenner zur Rotglut erhitzt hat, entzündet man auch den zweiten Brenner und erwärmt damit, ohne das Dach aufzusetzen, nur soweit, daß das Eisen, ohne sich zu entzünden, oberflächlich oxydiert wird. Der Sauerstoffstrom ist angemessen zu verstärken und, wie überhaupt während der ganzen Verbrennung so zu regeln, daß er in dem Palladiumfläschchen immer von gleicher Stärke bleibt, derart daß man die Blasen noch bequem zählen kann. Der Sauerstoffstrom in der Schwefelsäure des Trockenturms wird dabei unter Umständen sehr lebhaft. Nachdem die oberflächliche Oxydation des Eisens beendet ist, stellt man den jetzt ganz aufgedrehten zweiten Teklubrenner, immer noch ohne Spalt, in die Nähe des Platinsterns, so daß die Flamme das dem Sterne zugekehrte Ende des Porzellanschiffchens umspült. Das Eisen gerät hier in ein lebhaftes Glühen, die Verbrennung setzt energisch ein und schreitet lebhaft fort, wobei man, wenn nötig, den Sauerstoffstrom verstärkt. Wird die Verbrennung zu lebhaft, was namentlich bei feingepulvertem Eisen vorkommt, so muß man die Flamme zeitweise ganz wegnehmen; das Eisen schmilzt sonst unter sichtbarer Feuererscheinung zu einer nicht mehr pulverisierbaren Schlacke zusammen. Man darf unter keinen Umständen mit dem Sauerstoffstrome, d. h. von dem entgegengesetzten Ende des Porzellanschiffchens aus die Verbrennung vornehmen wollen, weil sie dann bei entsprechender Verstärkung des Sauerstoffstroms zu lebhaft wird, und auch Eisenoxyd verspritzt. Das kann dann an die Wände des Quarzrohrs geschleudert werden, und das Quarzglas erblindet. Wollte man in solchem Falle, um die Verbrennung zu verzögern, den Sauerstoffstrom mäßigen, so würde die

Verbrennung des Kohlenstoffs unvollständig werden und Kohlenoxyd auftreten. Verbrennt man gegen den Strom, so hat man die Reaktion vollständig in der Hand.

Sobald die Verbrennung durch die ganze Eisenmenge geschritten ist, ist jede Gefahr vorüber, man setzt das mit Asbest gefütterte Eisendach über das Rohr, versieht auch den zweiten Brenner mit einem Spalt und glüht nun mindestens $^1/_4$ Stunde, indem man den Brenner unter dem Platinstern zu Hilfe nimmt, das ganze Schiffchen noch einmal bis zur hellsten Rotglut durch. In diesem Stadium braucht nur noch das dem Porzellanschiffchen zugewandte Ende des Platinsterns hell zu glühen. Das Eisendach ist, wie die Abbildung auf S. 116 zeigt, nach beiden Seiten abgeschrägt. Dadurch wird verhütet, daß die Enden des Rohrs mit dem Gummistopfen auf zu hohe Temperatur kommen. Nach beendeter Verbrennung löscht man die Flammen, läßt im Sauerstoffstrom erkalten, entfernt die Absorptionsapparate und wägt sie, nachdem sie im Wägezimmer die Temperatur der Umgebung angenommen haben. Die Apparate werden vor und nach der Verbrennung mit Sauerstoff gefüllt gewogen. Statt des teuren durchsichtigen Quarzglases kann man auch das billigere undurchsichtige benutzen; ein solches Rohr der angegebenen Ausmessungen kostet ungefähr 6 Mark. Das Verfahren an sich ist dann dasselbe. Steht der Apparat an nicht zu hellem Orte, so kann man die fortschreitende Verbrennung bei dem lebhaften Aufglühen auch durch das immerhin etwas durchscheinende Rohr beobachten im übrigen wird man schon nach wenigen Analysen auch ohnedem Erhitzung und Sauerstoffstrom richtig abzumessen verstehen. Um Platinstern und Porzellanschiffchen an die richtige Stelle im Innern des Rohrs zu bringen, markiert man ihre Stellung mit starken Bleistiftstrichen außen

am Rohr. Indem man nun mit einem Glasstabe die Entfernung abmißt, kann man mit ihm Stern und Schiffchen an die passende Stelle schieben. Man kann auch die Entfernungen auf dem Glasstabe mit dünnen Gummiringen, Fäden oder Pfeilstrichen anmerken.

Die Verbrennung des Eisens verläuft in der geschilderten Weise und ist nach einer Operation beendet, wenn das Eisen in Gestalt nicht zu groben Pulvers oder zu dicker Flocken oder Drehspäne vorlag. Ist das Gegenteil der Fall, so muß man nach der Verbrennung, wobei das spätere Durchglühen nicht so lange fortgesetzt zu werden braucht, nachdem man einigermaßen hat erkalten lassen, das Porzellanschiffchen mit einem zum Haken umgebogenen starken Drahte herausziehen, in einen Achatmörser entleeren, anfangs vorsichtig mit dem Pistill zerdrücken, dann fein zerreiben, was sich leicht und ohne Verlust bewerkstelligen läßt. Nur bei sehr grobem Eisen kommen hierbei noch metallisch glänzende Partikel zum Vorschein. Man verteilt das Pulver wieder gleichmäßig in dem Porzellanschiffchen und setzt dieses von neuem in das Verbrennungsrohr ein und glüht noch einmal in entsprechend starkem Sauerstoffstrome jetzt von hinten nach vorn durch, diesmal gleich von Anfang an mit aufgesetztem Dache. Man setzt zum Schlusse das Glühen des ganzen Rohres noch etwa eine Stunde fort. Nur in ganz seltenen Fällen muß dieses Zerkleinern und Glühen noch einmal wiederholt werden. Im Stahl verbrennt jedoch der Kohlenstoff schwerer als im Eisen. Natürlich hat man es immer in der Hand, sich durch den Versuch zu überzeugen, ob sich durch wiederholtes Glühen die Kohlensäure nicht mehr vermehrt, die Verbrennung also beendet ist. Das ist der Fall, wenn die Zunahme nicht mehr als einige Hundertstel Prozente beträgt.

Man wird nur bei starken und sehr starken Drehspänen usw. die Verbrennung noch ein zweites Mal wiederholen müssen; in den meisten Fällen genügt bei Eisen einmaliges Erhitzen, bei Stahl wird die Operation ein drittes, unter Umständen ein viertes Mal zu wiederholen sein. Selbst bei wiederholtem Erhitzen kann eine Analyse wenigstens bei Eisen in 1—2 Stunden beendet werden, bei Stahl etwas länger; man kann demnach, wenn man über einige Apparate verfügt, wohl dieselbe Anzahl Analysen in der gleichen Zeit und mit geringerem Aufwande ausführen, wie bei der Oxydation mit Chrom-Schwefelsäure.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Graphit vollzieht sich in derselben Weise. Der Graphit läßt sich immer in Gestalt feinsten Pulvers anwenden, trotzdem wird die Verbrennung nie so heftig wie beim Eisen. Bei diesem ist es eben das Eisen, das durch seine hohe Verbrennungswärme die Temperatur steigert und damit die Verbrennung lebhafter macht. Beim Graphit läßt sich mit der Kohlenstoffbestimmung durch Zurückwägen des Schiffchens im Wegegläschen die Bestimmung der Asche verbinden.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs im metallischen Wolfram gibt bekanntlich bei der nassen Oxydation ebenfalls immer ein wenig zu niedrige Resultate, die durch Verbrennung genauer werden. Da die vollständige Verbrennung des Wolframs viel leichter und bei niedrigerer Temperatur vor sich geht, als die des Eisens, bedarf man keiner Quarzröhren, es genügt Jenaer Glas. Die Verbrennung wird im Sauerstoffstrom oft zu heftig, so daß man sich mit einem Luftstrom begnügen kann; sonst verfährt man in der beschriebenen Weise.

V. Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Ebenso wie bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung mit Kupferoxyd nach Liebig wird auch bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas in den üblichen Verbrennungsöfen die Temperatur weit über das erforderliche Maß getrieben.

Man kann daher in dem beschriebenen Verbrennungsgestell auch die Stickstoffbestimmung mit Kupferoxyd unter Anwendung von nur vier Brennern sehr wohl vornehmen, und zwar unter wesentlicher Schonung der Glasröhren und erheblicher Ersparnis an Gas.

Das 86 cm lange Verbrennungsrohr wird dazu von vorn nach hinten, etwa wie folgt, beschickt:

Die ersten 8 cm bleiben leer, dann kommt eine 10 cm lange Rolle von Kupferdrahtnetz. Das nun in einer Länge von 28 cm folgende grobe Kupferoxyd wird beiderseits von je einem 3 cm langen Pfropf aus oxydiertem Kupferdrahtnetz festgehalten. Läßt man auf der andern Seite des Rohrs ebenfalls zunächst 6 cm frei und gibt danach eine 10 cm lange Rolle von oxydiertem Kupferdrahtnetz, beiderseits mit Ösen versehen, so daß man sie bequem aus dem Rohre herausziehen kann, so bleibt für die Aufnahme der Substanz noch ein Raum von 18 cm.

Die Substanz wird entweder nach Mitscherlich eingebracht, indem man erst etwas feingepulvertes Kupferoxyd hineingibt und darauf aus einem gewogenen Wägegläschen eine angemessene, durch Zurückwägen des Wägegläschens festzustellende Substanzmenge. Nachdem noch etwas feines Kupferoxyd nachgefüllt ist, wird die Sub-

stanz und das Kupferoxyd mit dem kupfernen Mischdraht innigst gemischt, der Draht mit feinem Kupferoxyd nachgewaschen, bis die vorgeschriebenen 18 cm Rohrlänge ausgefüllt sind.

Nach jeder Verbrennung muß dann das feine Kupferoxyd wieder entfernt werden, nachdem es nötigenfalls im Rohre selbst durch Überleiten von Luft wieder oxydiert worden ist; das Rohr ist dann für eine neue Verbrennung fertig.

Weit einfacher ist das Einbringen der Substanz in einem, aus 0,5 mm starkem Kupferblech zusammengebogenen, etwa 20 cm langen Schiffchen, dessen Maße und Art des Zusammenfaltens sich aus beistehender Fig. 19 ergibt. Das in den punktierten Linien zum Teil eingeschnittene und umgebogene Blech behält seine Form ohne Niete.

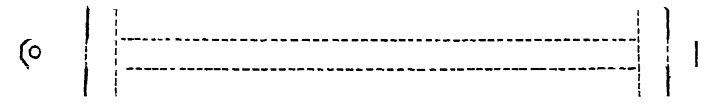


Fig. 19 (1/2 natürl. Gr.).

Man bringt auf den Boden des Schiffchens eine Schicht feinen Kupferoxyds, darüber aus einem zurückzuwägenden Wägegläschen die Substanz und bedeckt diese wieder mit einer Schicht feinen Kupferoxyds, mischt mit einem kurzen Endchen dicken Kupferdrahts, den man schließlich auf dem Kupferoxyde liegen läßt, und schiebt das so beschickte Schiffchen in das Verbrennungsrohr ein. Nachdem man noch die Rolle aus oxydiertem Kupferdrahtnetz nachgeschoben hat, ist das Rohr zur Verbrennung fertig.

Da in den meisten Fällen bei sorgfältiger Mischung das in dem Schiffchen enthaltene Kupferoxyd zur Ver-

brennung nahezu ausreicht, so braucht eine neue Oxydation des im vorderen Teile des Rohrs liegenden groben Kupferoxyds durch Überleiten von Luft meist erst nach der dritten oder vierten Verbrennung vorgenommen zu werden.

Für die Erhitzung des vorderen Rohrendes, das sind etwa 50 cm, genügen unter allen Umständen drei gute Teklubrenner mit aufgesetztem Spalt.

Jeder dieser Brenner gibt frei brennend eine Flamme von etwa 8 cm Länge, die sich unter der Rinne über mindestens 10 cm ausdehnt; man kann daher mit dem ersten Brenner 6 cm der vorderen Drahtnetzrolle und 4 cm des groben Kupferoxyds zur Rotglut erhitzen, 4 cm auf jeder Seite werden dann noch genügend heiß, so daß ein Brenner für etwa 18 cm ausreicht. Drei Brenner bringen die ganze Schicht von 50 cm bequem auf genügend hohe Temperatur.

Die Vergasung der Substanz wird von hinten nach vorn mit einem vierten Brenner zunächst ohne Spalt und mit niedriger Flamme in ganz ähnlicher Weise wie bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung vorgenommen; ist die Vergasung beendet, so wird zur vollständigen Verbrennung noch einmal der ganze hintere Teil des Rohrs, indem man einen der vorderen Brenner zu Hilfe nimmt, durchgeglüht.

Die Verdrängung der Luft vor der Verbrennung und die Verdrängung der nach der Verbrennung noch im Rohre enthaltenen Verbrennungsprodukte, zumal des Stickstoffs, geschieht durch Kohlensäure, die in einem besonderen Rohr aus Natriumbikarbonat entwickelt wird.

Dieses etwa 35—40 cm lange und 1—2 cm weite Rohr aus schwer schmelzbarem Glase wird mit erbsen- bis bohnengroßen Stücken des Bikarbonats angefüllt und in der Nähe des gut schließenden, durchbohrten und mit beiderseits offenem Glasrohr versehenen Stopfens mit

Stativ und Klammer so festgehalten, daß es durch einen starkwandigen kurzen Gummischlauch mit dem ebenso montierten hinteren Ende des Verbrennungrohrs verbunden werden kann. Das Rohr ist so lang gewählt, damit das beim Erwärmen aus dem lufttrockenen Bikarbonat austretende Wasser von den vordersten Stücken zurückgehalten wird. Es müssen daher nach jeder Verbrennung die vordersten 4 cm der Füllung entfernt werden. Von der hintersten Schicht werden für jede Bestimmung etwa 20 cm erschöpft, diese sind durch neues Bikarbonat zu ersetzen, während der Rest noch für die nächste Verbrennung brauchbar ist.

Um ein gleichmäßiges Erhitzen unter möglichster Schonung des Rohrs zu ermöglichen, umwickelt man die zu erhitzende Stelle in Länge von 10 cm einmal locker mit Drahtnetz. Diese Drahtnetzrolle wird mit der Flamme vorwärts geschoben. Die Flamme wird so hoch gedreht, daß ein regelmäßiger, ziemlich lebhafter Kohlensäurestrom entsteht. Man achte darauf, daß das Natriumbikarbonat nicht etwa ammoniakhaltig sei, was bei dem aus dem Ammoniaksodaprozeß stammenden vorkommt; man erhält daher oft unerklärlich hohe Zahlen für den Stickstoff.

Auch bei der Stickstoffbestimmung ist durchaus keine dauernde Beaufsichtigung des Apparats nötig, man kann sich vielmehr sehr wohl zeitweise ebensogut entfernen, wie bei der Wasserstoff-Kohlenstoffbestimmung, nur muß man dafür Sorge tragen, daß die Kalilauge des Meßapparats, wenn Kohlensäure- und Stickstoffentwicklung einmal vorübergehend erlahmen, nicht in das heiße Rohr zurücksteigen kann.

Dieser Gefahr kann man schon einigermaßen vorbeugen, wenn man dem Ansatzstutzen des Azotometers — wir benutzen ausschließlich das Schiffsche — die

in Fig. 20 abgebildete Gestalt gibt und das Rohr sehr eng, fast kapillar wählt; das etwa 1 mm über der Ansatzöffnung stehende Quecksilber wird bei eintretender Luftverdünnung im Verbrennungsrohr in die Kapillare ein- und in die Höhe treten, die nachfließende Kalilauge kann sich in dem engen Rohre nicht an ihm vorbeidrängen, so daß das Quecksilber einen sicheren Verschluß bildet, so lange die Druckdifferenz nicht sehr bedeutend ist, und das Quecksilber nicht in den sich anschließenden Gummischlauch gedrückt wird. Dasselbe

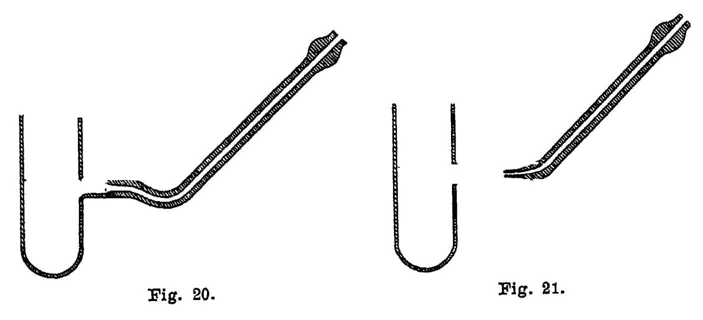


Fig. 20. Fig. 21.

erreicht man, wenn man, wie in Fig. 21 abgebildet ist, in das wie gewöhnlich gebogene, aber kapillare Ansatzrohr eine dem Azotometer zugewendete Glasspitze eingesetzt. Diese beiden Einrichtungen helfen nur bei geringen Druckdifferenzen, will man sich gegen alle Unfälle und nicht nur für kurze Zeit sichern, so muß man ein kleines Bunsensches, auf seine Zuverlässigkeit zu prüfendes Rückschlagventil zwischen Azotometer und Verbrennungsrohr einschalten.

Auch ein Rückschlagventil folgender Form hat sich bewährt: ein zu einer Spitze mit Olive ausgezogenes kurzes Glasröhrchen ist auf der andern, nicht verjüngten Seite mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen. In der Durchbohrung steckt ein beiderseits offenes Glas-

röhrchen, das außen ebenfalls zu einer Olive aufgeblasen ist. Im Innern enthält das Glasrohr einen Schwimmer in Gestalt eines hohlen, mit einem Stückchen Gummischlauch umschlossenen Glaskörpers. Tritt Kalilauge aus dem Azotometer in das Glasrohr, so wird der Schwimmer mitgerissen, setzt sich in dem verengten Teile fest und verschließt dadurch die Öffnung des Rohrs. Auch dieses Ventil ist vor Gebrauch zu prüfen.

Es ist praktisch das geschlossene Rohr des Azotometers nicht in eine Spitze, sondern in eine trichterartige Erweiterung, wie das in Fig. 21, S. 128, ersichtlich ist, auslaufen zu lassen. Wenn nämlich während der Verbrennung, namentlich bei großen Stickstoffmengen, so daß nur wenig Flüssigkeit im Meßrohre zurückbleibt, die Kalilauge stark verbraucht wird, und die Absorption der Kohlensäure erlahmt, so kann man aus dem Trichter durch vorsichtiges Öffnen des Hahns, natürlich bei entsprechend gesenkter Druckbirne, neue Kalilauge einfließen lassen und so schneller und sicherer die noch vorhandene Kohlensäure absorbieren.

Soll das Gas zum Messen oder zur Prüfung in ein anderes Rohr oder in eine Absorptionspipette übergeführt werden, dann ist diese trichterartige Erweiterung natürlich unbequem; man muß dann den Trichter vollständig mit Kalilauge füllen und einen Stopfen, der mit engem Glasrohr und Spitze versehen ist, aufsetzen, so daß man das Gas verlustlos überfüllen kann. Ebenso bequem ist es jedoch, in einem solchen Falle ein Azotometer mit Spitze zu verwenden und während der Verbrennung einen kleinen Trichter mit engem Gummischlauch auf diese Spitze zu setzen. Es ist dann gut, damit der Gummischlauch nicht abrutsche, wozu er mit der alkalischen Flüssigkeit besondere Neigung zeigt, die Spitze oben mit einer Olive zu versehen.

Noch besser ist es jedoch, die erhaltene Gasmenge gleich im Azotometer abzulesen, dann muß man natürlich auch, um genaue Ablesung zu erreichen, ein möglichst enges Azotometerrohr verwenden, das für 100 ccm dann wieder zu lang werden würde. Hat ein solches Rohr nur 50 ccm Fassung, so entsteht die Gefahr, daß namentlich zum Schluß der Verbrennung die geringe noch vorhandene Menge Kalilauge schon erschöpft ist. Auch wird die Schicht, durch die das Gas streicht, für eine sichere Kohlensäureabsorption zu kurz. Läßt man nun durch den Trichter frische Kalilauge zufließen, so kann es vorkommen, daß man durch das Senken der Druckkugel Gas in diese hineinsaugt und verliert.

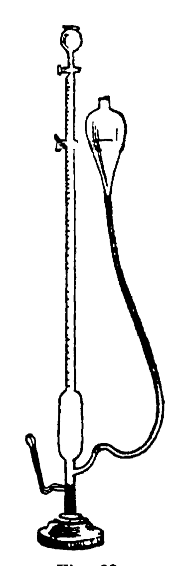


Fig. 22.

Allen diesen Übelständen hilft man ab, wenn man das Azotometer unterhalb der Teilung, also über dem Ansatzstutzen des Druckkugelschlauchs zylindrisch erweitert, wie aus Fig. 22 ersichtlich ist; man hat dann stets genügend Kalilauge zur Verfügung, und wenn wirklich einmal die Gasmenge durch unabsorbierte Kohlensäure zu groß wird, so ist Raum zur Aufnahme des Gases und zur späteren Absorption vorhanden. Hat man einmal versehentlich zu viel Substanz genommen und bekommt man über 50 ccm Stickstoff, so kann man das Gas zum Schluß immer noch in ein Meßrohr übertreten lassen.

Auch das auf Seite 82 beschriebene, tragbare Universalstativ ist für die Stickstoffbestimmung bequem zu benutzen. Wie sich aus der Abbildung Fig. 23 ergibt, wird die bei der gewöhnlichen Verbrennung für die

Aufnahme der Absorptionsapparate bestimmte Klemme jetzt zum Festhalten des Natriumbikarbonatrohrs benutzt. Der für die Entwicklung der Kohlensäure dienende Brenner trägt einen Messingbügel, womit man ihn über das zum Schutze des Rohrs dienende Drahtnetz hängen und mit diesem vor- und rückwärts bewegen

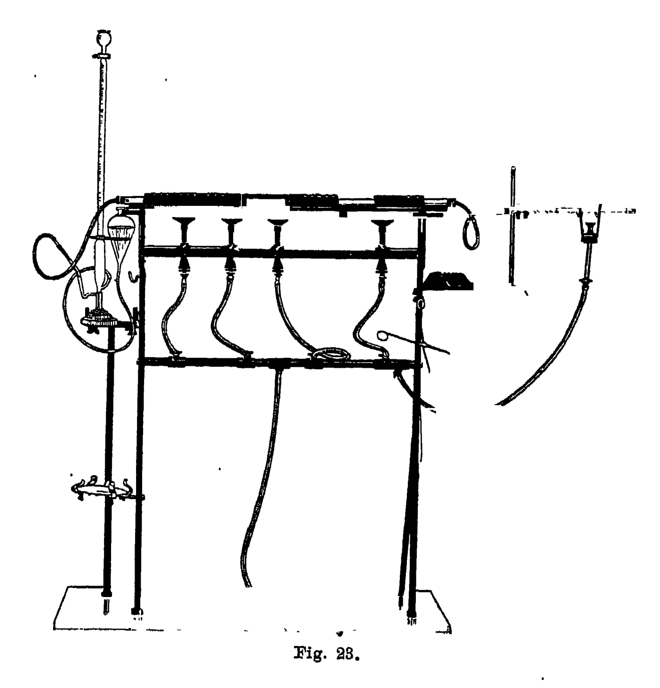


Fig. 23.

kann. Das Azotometer wird auf der anderen Seite auf dem sonst für die Druckflasche bestimmten Kreuz aufgestellt und gegen die strahlende Wärme durch ein auf der Figur nicht sichtbares Schutzblech mit Asbestauflage geschützt. Alles übrige ist durch die Abbildung, Fig. 23, verständlich.

VI. Gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff neben etwa vorhandenem Schwefel und Halogen[1].

Durch die Einführung der doppelten Sauerstoffzuführung ist auch die gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs neben den anderen, in organischen Verbindungen vorkommenden Elementen sehr erleichtert worden. Das früher hierfür angegebene Verfahren[2]) konnte wegen seiner Schwerfälligkeit und Umständlichkeit nur für ganz

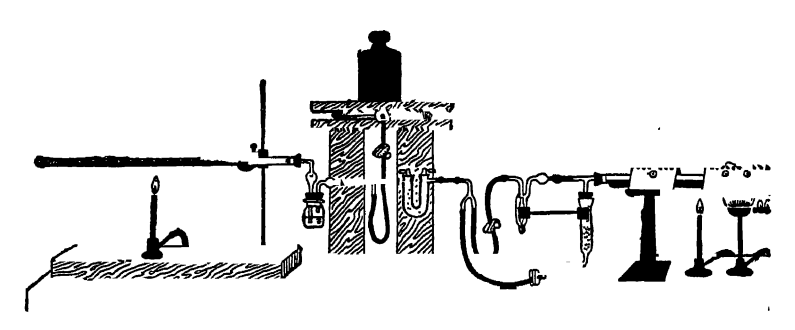


Fig. 24/25.

seltene Fälle empfohlen werden. Nunmehr ist es jedoch so vereinfacht worden, daß man dann, wenn der zu analysierende Stoff nicht leicht zugänglich oder in reinem Zustande nur schwer zu beschaffen ist, sich seiner sehr wohl

[1]) M. Dennstedt und F. Heßler, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 41, 2778.

[2]) M. Dennstedt, Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse, Stuttgart, Ferdinand Enke, 1899.

mit Nutzen bedienen kann. So wird man beispielsweise bei Platindoppelsalzen, Silbersalzen und dgl., bei denen man für eine vollständige Analyse sehr viel Substanz verbraucht, so daß man sich gewöhnlich mit der Bestimmung des Platins, Silbers usw. zu begnügen pflegt, mit einer kleinen Menge sämtliche Bestandteile vorteilhaft bestimmen können und so oft ein sichreres Bild für die wirkliche Zusammensetzung gewinnen, als dies durch Bestimmung eines einzelnen Bestandteils möglich ist.

Das Verfahren bietet in der Hand des einigermaßen erfahrenen Analytikers keine besonderen Schwierigkeiten.

Der für die Verbrennung dienende Sauerstoff muß natürlich vollkommen rein und zumal kohlensäure- und

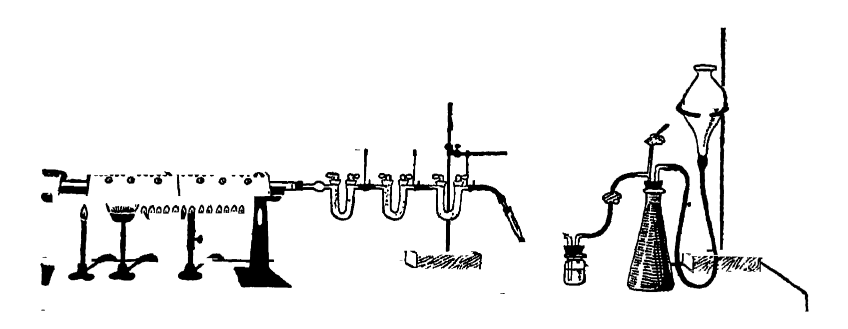


Fig. 24/25.

stickstoffrei sein; er wird in einem besonderen Rohr — vgl. die Abbildung Fig. 24/25, die überhaupt die ganze Einrichtung darstellt — aus Kaliumpermanganat entwickelt, dann in einem kleinen Schwefelsäurefläschchen getrocknet und von da noch einmal durch ein Natronkalk-chlorkalziumrohr, das die Kohlensäure und die letzten Feuchtigkeitspuren wegnehmen soll, durch die doppelte Sauerstoffzuführung in das Verbrennungsrohr geleitet.

Das Rohr mehrere Male luftleer zu pumpen, wie das früher geschah, ist überflüssig, die Verdrängung der Luft aus dem ganzen Apparate wird schneller und einfacher erreicht, wenn man einen sehr lebhaften Sauerstoffstrom etwa 1—1 $^1/_2$ Stunde durch den ganzen Apparat streichen läßt.

Da es unmöglich ist, die Sauerstoffentwicklung aus dem Permanganat so zu regeln, daß der Strom in jeder Phase der Verbrennung in gewünschter Stärke in beiden Abzweigungen, wie vorgeschrieben, der Verbrennung angepaßt ist, so bedarf man noch eines Sauerstoffvorrats, mit dem man den Strom genügend leicht und fein in jeder beliebigen Stärke einstellen kann.

Zu dem Ende folgt hinter dem kleinen Schwefelsäurefläschchen ein T-Stück, an dessen Ansatzrohr mit Gummischlauch ein Gummibehälter — es genügt ein gewöhnlicher Gummibeutel — angeschlossen ist. Zur Erzielung des nötigen Drucks wird der Beutel mit einer Platte und Gewichten belastet; die Oberfläche unseres zusammengedrückten Beutels betrug 300 qcm, das aufzulegende Gewicht 15 kg. Die Einstellung des Stroms geschieht durch passend zwischengeschaltete Quetschhähne, siehe Abbildung, Fig. 24/25 auf S. 130/131.

Das Verbrennungsrohr wird wie gewöhnlich beschickt und mit den Absorptionsapparaten versehen. Zwischen dem letzten U-Rohr und dem Palladiumchlorürfläschchen ist ein Rückschlagventil eingeschaltet, um ein sonst unter Umständen mögliches Zurücksteigen der Flüssigkeit zu verhindern.

Als Sauerstoffabsorptionsgefäß dient ein Erlenmeyerkolben von etwa 1 Liter Inhalt mit doppelt durchbohrtem Stopfen, durch den ein zweites, bis auf den Boden reichendes Rohr geht, das mit der Druckbirne verbunden ist. In der zweiten Durchbohrung steckt ein kapillares

⊣-Rohr, das unmittelbar unter dem Stopfen abschneidet, das seitliche Ansatzrohr ist mit dem Verbrennungsapparat verbunden, während die senkrechte Fortsetzung nach oben, mit Gummischlauch und Quetschhahn versehen, als Gasaustritt dient.

Die gewöhnlichen Sauerstoffabsorptionsmittel sind unbrauchbar für die großen Mengen Sauerstoff (2 bis 4 Liter), die zu bewältigen sind. Jannasch und V. Meyer[1]) benutzten seinerzeit für denselben Zweck Chromchlorür, das aber leicht Wasserstoff abgibt; Pyrogallussäure gibt nebenbei Kohlenoxyd, ammoniakalische Cuprosalzlösung Stickstoff ab. Die früher von uns vorgeschlagene Cupropyridinlösung absorbiert zu langsam.

Als sehr wirksames Absorptionsmittel hat sich eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, wo hinein man metallisches Kupfer in Form von Drahtnetzrollen stellt, bewährt. Diese Flüssigkeit besitzt keinen der genannten Übelstände. Die Absorption ist genügend schnell, und das dabei gebildete Kupferchlorid setzt sich mit dem Kupfer sehr rasch wieder zu Chlorür um. Für die erste Füllung nimmt man am einfachsten Kupfersulfat mit viel Salzsäure, das sich durch kurzes Erwärmen mit dem Kupfer zu Cuprosalz umsetzt. Gegenwart einer gewissen Menge Schwefelsäure vergrößert anscheinend die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme. Die Flüssigkeit bleibt brauchbar, solange noch Kupfer vorhanden ist, wenn man nur ab und zu einen Teil der Flüssigkeit durch Salzsäure ersetzt.

Diese Lösung verdient überhaupt in der Gasanalyse als Absorptionsmittel für den Sauerstoff eingeführt zu werden; natürlich absorbiert sie auch Kohlenoxyd.

Nachdem der Apparat zusammengestellt und mit

[1]) Annalen der Chemie 233, 375.

der zu verbrennenden Substanz beschickt ist, wird das Kaliumpermanganat von hinten nach vorn so erhitzt, daß ein starker Sauerstoffstrom entsteht, der am Ende durch das kapillare ⊣-Stück des Absorptionsbehälters austritt, während aber gleichzeitig auch Sauerstoff in den Gummisack eintritt.

Dann wird bei schwächerer Sauerstoffentwicklung der Inhalt des Gummisacks unter Benutzung der entsprechenden Quetschhähne durch den Apparat geschickt, durch stärkere Entwicklung der Sack wieder aufgefüllt, wieder entleert und das Gleiche noch einmal wiederholt, alles sehr schnell. Wichtig ist, daß ununterbrochen ein starker Sauerstoffstrom durch den ganzen Apparat geht. In etwa 1—$1^1/_2$ Stunde ist die Luft sicher verdrängt, und man kann mit der Verbrennung beginnen.

Anfangs muß der Gummisack einen Vorrat von Sauerstoff enthalten, und die Entwicklung aus dem Permanganat ist so zu regeln, daß dieser Vorrat nie völlig erschöpft wird.

Nachdem die Verbrennung, die im übrigen genau wie bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung geleitet wird, beendet ist, wird der dann noch im Apparate befindliche Stickstoff durch einen während etwa 20 Minuten hindurchgehenden, sehr flotten Sauerstoffstrom in das Absorptionsgefäß geführt. Zur vollständigen Absorption des Sauerstoffs läßt man am besten bis zum nächsten Morgen stehen und drückt dann den Stickstoff zum Ablesen in eine Hempelsche Bürette.

Zur Bestimmung des vom Bleisuperoxyd als Bleinitrat zurückgehaltenen Stickstoffs wird das Bleisuperoxyd mit 33$^0/_0$igem Alkohol ausgezogen, das Filtrat eingedampft und der Rückstand gewogen. Der aus der Menge des gefundenen Bleinitrats berechnete Stickstoff wird dem als Gas gefundenen zugerechnet.

Aus dem mit Alkohol ausgezognen Bleisuperoxyd kann der Schwefel in üblicher Weise extrahiert werden; bei halogenhaltigen Stoffen wird, wie bekannt, außer dem Bleisuperoxyd molekulares Silber, das die Halogene festhält, vorgelegt und das Halogen in bekannter Weise bestimmt.

VII. Schlufs.

Die Vorzüge des geschilderten Verfahrens gegenüber allen übrigen sonst üblichen Verbrennungsmethoden liegen auf der Hand.

Trotz der gleichen, in vielen Fällen z. B. bei schwefel- und halogenhaltigen oder in Form von Nitrogruppen stickstoffreichen Substanzen, sogar größerer Genauigkeit ist die Aufwendung von Material und Arbeit wesentlich geringer.

Der Gasverbrauch für eine Verbrennung oder Stickstoffbestimmung beträgt nur etwa $^1/_3$—$^1/_4$ von dem in einem der gewöhnlichen Verbrennungsöfen. Ein Verbrennungsrohr aus Jenaer Glas hält bei sorgsamer Behandlung meist mehr als 100 Verbrennungen aus und wenn es dann auch auf der hinteren Hälfte, wo es stärker erhitzt wird, undurchsichtig porzellanartig geworden ist, so läßt es sich noch umdrehen und nochmals für eine große Zahl von Verbrennungen benutzen.

Bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas werden die Röhren durch Berührung mit dem Kupferoxyd weit stärker angegriffen als bei der Kohlen-Wasserstoffbestimmung; das Glas nimmt Kupfer auf und wird dadurch brüchig. Außerdem muß das Rohr länger und stärker erhitzt werden. Je öfter man ein Rohr gebraucht hat, desto vorsichtiger muß es behandelt werden.

Noch mehr als die Ersparnis an Material fällt die

Ersparnis an Arbeit ins Gewicht. Die leichtere Vorbereitung und seltnere Füllung der Absorptionsapparate, die schnell verlaufenden Wägungen, die zur Hälfte nur auf die Nachprüfung des schon annähernd bekannten Gewichts hinauslaufen, das stets zur Verbrennung fertige Rohr, das leichte Trocknen usw. sind alles Maßnahmen, die nur wenig Zeit beanspruchen. Die Verbrennung selbst kann ohne besondere Beschleunigung und ohne daß man dauernd neben dem Apparate zu stehen braucht, bequem in einer Stunde durchgeführt werden, so daß man, selbst wenn man für Wägungen, Zusammensetzen und Auseinandernehmen der Apparate usw. noch eine zweite Stunde rechnet, vorausgesetzt, daß für eine genügende Zahl von Apparaten gesorgt wird, eine ganze Reihe von Analysen neben- und nacheinander ausführen kann.

Die für die Methode vorauszusetzende Handfertigkeit und Geschicklichkeit ist nicht größer, als sie auch für alle anderen Verfahren verlangt werden muß.

Von ganz besonderem Wert ist die außerordentliche Durchsichtigkeit des Verfahrens, die es gestattet, bei auftretenden fehlerhaften Analysen, die vorhandenen, etwa im Apparate liegenden Fehlerquellen leicht aufzufinden. Für diesen Zweck kann es wiederholt nicht dringend genug empfohlen werden, alsbald einen blinden Versuch, d. h. eine vollständige Verbrennung, wenn es erlaubt ist, sich so auszudrücken, aber ohne Substanz durchzuführen, ein Verfahren, mit dem überhaupt, namentlich von Anfängern, nie gespart werden sollte, weil es eine vorurteilsfreie Beurteilung der eignen Leistungsfähigkeit gestattet.

Das gleiche Verfahren, nämlich die Ausführung blinder Versuche, dient auch dazu, festzustellen, ob der zur Verfügung stehende Sauerstoff von genügender Rein-

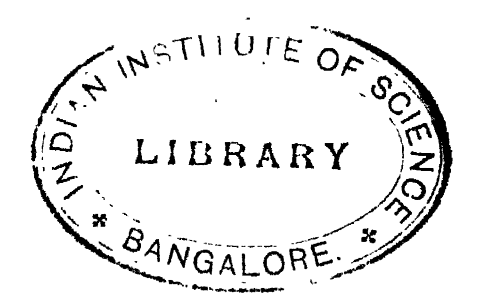
heit ist. Am besten eignet sich der nach dem Barytverfahren gewonnene, weil er der Natur der Sache nach kohlensäurefrei ist und als Verunreinigung höchstens den unschädlichen Stickstoff enthält. Aus flüssiger Luft gewonnener Sauerstoff pflegt etwas Kohlensäure zu enthalten; zwar wird diese vom Trockenturm zurückgehalten, sie kann aber dessen schnellere Neufüllung nötig machen. Am wenigsten eignet sich, wie schon S. 15 erwähnt, der stets Wasserstoff, gewöhnlich auch Kohlensäure enthaltende elektrolytische Sauerstoff. Steht kein anderer zur Verfügung, so muß man ihn entweder, wie früher angegeben, durch Verbrennung vom Wasserstoff befreien, oder man bestimmt dessen Menge, indem man ein abgemessenes Volumen in einem blinden Versuche wie bei der Analyse verbrennt und die Gewichtzunahme des Chlorkalziumrohrs feststellt. Bei jeder Analyse muß dann die dem verbrauchten Sauerstoff entsprechende Menge Wasser abgezogen werden. Zu dem Ende wird die S. 13 beschriebene Sauerstofflasche mit einer Einteilung von 100 zu 100 ccm versehen, so daß sich das Volumen des verbrauchten Sauerstoffs leicht ablesen läßt.

Mit jeder neuen Stahlflasche muß natürlich diese Bestimmung des Wasserstoffgehalts wiederholt werden.

Da sich an manchen Orten, wie z. B. in Berlin, die Sauerstoffabriken vereinigt haben, so läßt sich nicht immer mit Sicherheit feststellen, welcher Herkunft der gelieferte Sauerstoff ist. Die Prüfung jeder einzelnen Bombe darf dann nicht unterlassen werden.

Inhalt

Seite



Druck von Hesse & Becker in Leipzig.